Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'

ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

178. BAND, 4. HEFT

MIT 17 TEXTABBILDUNGEN

(ABGESCHLOSSEN AM 13. DEZEMBER 1960)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1961

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J.F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J.F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials zur Ermöglichung rascher Veröffentlichung zwanglos in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901 — Fernschreiber 04-61723
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301 — Fernschreiber 01-83319

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 178 **Inhaltsverzeichnis** Heft 4

Originalabhandlungen

Seite

Wiegel, E., und H. H. Kirchner, Zur infrarotspektroskopischen Erfassung kleiner Wassergehalte in aliphatischen Alkoholen und Ketonen. Mit 14 Textabbildungen 241

Khalifa, H., and M. M. Khater, Back Titration with Mercuric Nitrate in Alkaline Medium. Estimation of Small Amounts of Chromium(III) and Analysis of its Binary Mixtures with some other Metals. With 1 Figure in the Text 260

Feigl, F., und D. Goldstein, Nachweise von o-Chinonen und Guanidincarbonat in der Tüpfelanalyse durch Pyrosynthese 265

Hunold, G. A., und W. Pietrulla, Zur Bestimmung geringer Ozonmengen in der Raumluft. Ergänzende Mitteilung 271

Ditz, J., Stilbazo als metallochromer Indicator. Vorläufige Mitteilung 274

Rao, Ch. Bheemasankara, and V. Venkateswarlu, Analytical Application of Embelin. Part II. Estimation of Aluminium and Beryllium and their Separation 277

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Seite

Literatur (W. Rollwagen; H. Kienle; E. Bayer; H. Daecke; E. Lederer; H. P. Kaufmann) 280
Spektropolarimetrie (H. G. Leemann) 282
Gaschromatographie (N. Sasaki, K. Tominaga und M. Aoyagi; A. Weinstein; N. Brenner, E. Cieplinski, L. S. Ettre und V. J. Coates; L. S. Ettre und N. Brenner; H. Dreyer und D. Nehring) 282
Absorption von etwa 50 Elementen an einen Anionenaustauscher (J. P. Faris) 284
Methodische Fehler bei der Säure-Basen-Titration (E. Bishop) 284
Äquivalenzpunkt bei komplexometrischen Titrationen (J. Joussot-Dubien und G. Oster) 285
Trennung von trägerfreien Radioisotopen (G. Duyckaerts und R. Lejeune) 285
Automatische Analyse in der nuklearen Technik (P. Desneiges) 286
Analyse ternärer Lösungsmittelgemische (F. Oehme) 286
Verfahren zum Nachweis und zur Bestimmung sehr kleiner Wassermengen (M. J. Sivadjian) 287
p_H-Werte von Pufferlösungen (E. Bishop) 287
Verbesserung der Haltbarkeit von Aluminiumlösungen (A. G. Owen und W. J. Price) 287
Quecksilber(II)-chloridlösungen für die maßanalytische Bestimmung von Sulfid (G. Matsuyama) 288
Osmiumtetroxyd als Katalysator bei Oxydationsreaktionen in alkalischen Lösungen (F. Solymosi und I. Csik; F. Solymosi; F. Solymosi und A. Varga) 288
Darstellung von 2,3-Butandiamin-N,N,N′,N′-tetraessigsäure (R. Belcher, W. Hoyle und T. S. West) 288
Adsorptionsindicatoren (J. A. Bishop) 288
Murexid als Indicator (F. Sierra und C. Sánchez-Pedreno) 288
Polarimetrisches Zusatzgerät Modell D nach Keston zum Beckman-DU-Spektralphotometer (K. G. Poulsen; A. S. Keston und J. Lospalluto) 289
Verwendung des „Voludeprimators" zur Volumenmessung von Gasen (M. Sénès) 289
Abtrennung von Lösungsmitteln (T. W. Steele). Mit 1 Textabbildung . . . 289

II. Analyse anorganischer Stoffe

Literatur (G. Jander und H. Wendt) 290
Alkalien (H. Koch) 290
Bestimmung von Lithium, Natrium und Kalium (T. Nozaki und K. Manabe; I. Iwasaki, S. Utsumi und T. Ozawa) 291
Kalium (A. V. Pavlinova, M. V. Korotun und A. E. Procenko; M. Rösseler) 292
Kupferbestimmung mit Anthranilsäure (G. H. Aylward, J. L. Garnett, J. W. Hayes und S. W. Law; K. E. Wilzbach, L. Kaplan und W. G. Brown) 292
Colorimetrische Bestimmung von Silber (A. L. Geršuns und L. Z. Kalmykov) 292
Abtrennung der Erdalkalien und Magnesium von Aluminium in Gegenwart von Phosphat (F. Krleža, M. Savić und J. Kićanović; F. Krleža; F. Krleža, J. Kićanović und V. Marković; F. Krleža) 293

Seite

Komplexometrische Bestimmung von Calcium und Magnesium (L. A. Volf) 293
Scandium (B. S. Cyvina und O. V. Kon'kova; I. P. Alimarin und C. Jun-Sjan) 293
Abtrennung geringer Galliummengen von großen Mengen Zink (I. P. Alimarin, E. P. Cincevič und A. N. Gorochova; I. P. Alimarin, E. P. Cincevič und V. P. Burlaka) 294
Abtrennung des Galliums von anderen Metallen (V. I. Lysenko und E. V. Lisicyna) 295
Trennung von Indium und Gallium (A. I. Busev, T. N. Žolondkovskaja und Z. M. Kuznecova) 295
Trennung von Blei-212 vom Thorium, das im Gleichgewicht mit seinen Folgeprodukten steht (T. T. Gorsuch; T. T. Gorsuch) 295
Komplexe Bindung der NO-Gruppe (D. J. Morgan) 296
Fällung der Sulfide von Arsen, Quecksilber, Rhenium, Antimon und Molybdän (I. K. Taimni und S. N. Tandon; I. K. Taimni u. Mitarb.) 296
Visuelle Titration von Vanadium(II)-salzen mit Eisen(III)-ammoniumsulfat (M. Matrka und Z. Ságner) 296
Bestimmung von Niob in Gegenwart von Tantal (P. Senise und L. Sant' Agostino) 296
Abtrennung des Niobs und Tantals von Titan (V. T. Athavale, V. P. M. Menon und C. Venkateswarlu) 297
Nachweis für Peroxyde (N. Blumenkrantz) 297
Verbesserte Methode zur Bestimmung kleiner Mengen Sulfat (P. G. Quartermain und A. G. Hill) 297
Abtrennung von Jodid (I. K. Taimni und M. Lal) 298
Komplexometrische Bestimmung von Mangan mit ÄDTA und Eriochromschwarz T (F. Bermejo-Martínez und M. Paz-Castro) 298
Spektralphotometrische Eisen(III)-bestimmung mit 2-Thenoyltrifluoroaceton (S. M. Khopkar und A. K. De; R. A. Bolomey und L. Wish) 298
Komplexometrische Bestimmung von Eisen(III) mit ÄGTA und Sulfosalicylsäure (F. Bermejo-Martínez und M. Paz-Castro) 298
Tüpfelnachweis für 1 μg Palladium (B. Sen; B. Sen) 298
Spektralphotometrische Bestimmung von Platin, Rhodium, Palladium, Iridium und Gold (F. Pantani und G. Piccardi) 299
Bestimmung von Bunt- und Platinmetallen nach vorangegangener Trennung von Tellur am Kationenaustauscher (N. P. Streol'nikova und G. G. Lyscova) 299

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Schnelle Untersuchung von Erzen und ähnlichen Stoffen auf colorimetrischem Wege (A. Neuberger, E. Schöffmann und K. Herkenhoff; A. Neuberger, E. Schöffmann und K. Herkenhoff) 300
Bestimmung von Oxyden in Metallfluoriden (G. Goldberg, A. S. Meyer jr. und J. C. White) 301
Hochofenschlacke (H. Kishitaka). Mit 1 Textabbildung 302
Neuere Entwicklung der Düngemittelanalyse (K. D. Jacob) 302
Flammenphotometrische Bestimmung von Kalium in Düngemitteln (N. Mevel, J. Angot und L. Vanoverberghe) 303

Seite

Bestimmung der Spuren von Vanadium, Eisen und Nickel in Mineralölen (Chia-Chen Chu Kang, E. W. Keel und E. Solomon; F. M. Wrightson) 303
Bestimmung von Jod in Meeralgen und anderen pflanzlichen Stoffen (R. Brühlmann) 303
Bestimmung des Neutralölgehaltes von rohen Pflanzenölen (R. B. R. Choudhury und L. K. Arnold) 304
Neubearbeitung der „Einheitlichen Untersuchungsmethoden für die Fett- und Wachsindustrie". XXIX: Analyse technischer Fettsäuren. II. (A. Seher) 304
Bestimmung der cis-ungesättigten Anteile in Ölen durch Nah-Infrarot-Spektroskopie (A. J. Fenton jr. und R. O. Crisler) 304
Identifizierung von Rutin und Isoquercitrin in Baumwollsamen (Ch. Pratt und S. H. Wender) 305
Bestimmung von organisch gebundenem Quecksilber in pflanzlichem Material (M. G. Ashley) 305
Bestimmung von Chlortetracyclin und Bromtetracyclin in Tetracyclin aus Gäransätzen (A. Sauciuc; M. K. Zacherl und H. G. Krainick) 305
Colorimetrische Bestimmung sehr kleiner Mengen von anionaktiven Saponaten (L. Beníšek und A. Galle) 306
Bestimmung des Sensibilators Thiosulfat in photographischer Gelatine (V. Štefan) 307
Bestimmung von Formaldehyd in technischem Urotropin (Z. Bellen und B. Sękowska; S. Siggia und E. Segal) 307
Spektrophotometrische Bestimmung von Nicotin in Tabak und Tabakrauchkondensaten (H. Barkemeyer und F. Seehofer) 308

4. Analyse von biologischem Material

Bestimmung von Radio-Schwefel in biologischem Material (H. Jeffay, F. O. Olubajo und W. R. Jewell) 308
Routinebestimmung von Chlorpropamid im Plasma (R. H. Carmichael) . . . 309
Mikrobestimmung der Chylomikronenzahl, der Fettsäureester, des Lipidphosphors und des Cholesterins im Blutserum (M. M. Clayton, P. A. Adams, G. B. Mahoney, S. W. Randall und E. T. Schwartz) 309
Bestimmung von Acetylcholin am isolierten M. semispinalis cervicis vom Küken (C. Tyler) 310
Papierchromatographische Trennung von Aminosäuren und von Zuckern (K. Lindner und E. Fata) 310
Bestimmung von ε-Aminocapronsäure im Urin durch Hochspannungselektrophorese (A. Sjoerdsma und A. Hanson) 311
Turbidimetrische Analyse von Serumalbumin (M. Sogami) 311
Bestimmung von Vitamin B_{12} in papierelektrophoretisch getrennten Fraktionen der Serumproteine (N. Kato) 311
Lipoide (M. Cormier, P. Jouan und L. Girre) 312
Vorfärben der α- und β-Lipoproteide für die Papierelektrophorese (B. J. Larkey und J. S. Belko; H. J. McDonald) 312
Bestimmung von Fibrinogen in Plasma (M. Reiner und H. L. Cheung; O. H. Lowry, N. J. Rosebrough, A. L. Farr und R. J. Randall; M. Reiner; D. Seligson) 312
Papierchromatographische Trennung und Identifizierung von N-Acetylaminozuckern (M. R. J. Salton) 313
Bestimmung der freien Glucose im Blut (J. F. Torres) 314
Anwendung eines automatischen Analysengerätes bei der Bestimmung von Glucose in Blut (H. J. Grady und M. A. Lamar) 314

Seite

Bestimmung von Hexosaminen als Phenylthiocarbamylderivaten (J. Sjöquist; J. Sjöquist) 314
Bestimmung von Hexosamin im Harn (G. Marcotte-Boy, R. Henry und R. Issartel) 315
Bestimmung von Adrenalin neben Noradrenalin im Nebennierengewebe (J. H. Fellman) 315
Bestimmung von Salicylsäure in biologischen Geweben (M. A. Chirigos und S. Udenfriend) 316
Bestimmung von Pregnandiol, Pregnantriol und 20-Ketopregnandiol im Harn (R. Henry und M. Thevenet) 316
Bestimmung von Pregnandiol im Harn (M. F. Jayle, O. Judas und O. Crépy; A. Klopper, A. Eilen, A. Michie und J. B. Brown) 317
Schnelle papierchromatographische Trennung und Bestimmung von drei phenolischen Oestrogenen (C. W. Porter, E. L. Clark und G. E. Block; T. L. Dao; C. Huggins und E. V. Jensen; F. L. Hisaw, J. T. Velardo und C. M. Goolsby) 317
Bestimmung von Dehydroepiandrosteron im Harn (K. Fotherby; K. Fotherby; W. M. Allen) 318
Analytische Prüfung von Diosgenin (S. Kaufmann, J. C. Medina und C. Zapata) 318
Spektrophotometrische Bestimmung des Nucleinsäuregehaltes pflanzlicher Viren (H. L. Paul; O. Warburg und W. Christian) 318
Mikro-Phosphorbestimmung in Nucleinsäuren des Blutes (B. Filipowicz, S. Witkowski, K. Pilek und J. Golewski; B. C. Soyenkoff; I. Berenblum und E. Chain; C. Fiske und Y. Subbarow) 319
Nachweis von Enzymen durch Papierchromatographie (A. Panek) 319
Amylasebestimmung (E. W. Rice; E. Levin) 320

Vor kurzem erschien:

Kurzes Lehrbuch der anorganischen und allgemeinen Chemie

Von Dr. Gerhart Jander,
o. Professor an der Techn. Universität Berlin,
und Dr. Hans Spandau,
apl. Professor an der Techn. Hochschule Braunschweig

Sechste, neu bearbeitete Auflage
Unter Mitarbeit von Dipl.-Ing. Kurt Heymann, Berlin
Mit 168 Abbildungen. XVI, 620 Seiten Gr.-8°. 1960
Ganzleinen DM 26,—

SPRINGER-VERLAG · BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

Mitteilung aus der Physik.-Techn. Bundesanstalt

Zur infrarotspektroskopischen Erfassung kleiner Wassergehalte in aliphatischen Alkoholen und Ketonen

Von
E. Wiegel und H. H. Kirchner*

Mit 14 Textabbildungen

(Eingegangen am 2. Juli 1960)

Die aliphatischen Alkohole und Ketone zeigen bei den ersten Gliedern ihrer homologen Reihe eine unbegrenzte Mischbarkeit mit Wasser oder aber ein Lösungsvermögen für Wasser, das mit zunehmender Zahl der C-Atome abnimmt. Einige der niedermolekularen Alkohole und Ketone erweisen sich sogar als ausgesprochen hygroskopisch, so daß sie einmal in Berührung mit der Atmosphäre nicht mehr wasserfrei sind und nur unter Schwierigkeiten getrocknet werden können. Bei der ausgedehnten Verwendung dieser organischen Lösungsmittel in Forschung und Technik ist die Bestimmung ihrer Wassergehalte häufig von Wichtigkeit. Für höhere Wasserkonzentrationen benutzt man meist Dichtebestimmungen; für kleine Wassergehalte ist die Karl Fischer-Methode[3] ein sehr häufig angewandtes analytisches Verfahren, das jedoch das Vorhandensein einer entsprechenden Spezialapparatur voraussetzt. Daneben seien noch von den rein chemischen Methoden zur Bestimmung kleiner Wassergehalte in Alkoholen das Verfahren von Schütz u. Klauditz[11] unter Benutzung von Calciumcarbid sowie das Verfahren von Dietrich u. Conrad[2] auf der Basis von Magnesiumnitrid genannt.

In der vorliegenden Arbeit wird über Untersuchungen berichtet, die die Erfassung solcher kleinen Wassergehalte auf physikalischem Wege, nämlich durch Messung ihrer Infrarotabsorption, zum Ziele hatte, wobei einerseits insbesondere die unteren Nachweisgrenzen des Wassers, andererseits auch die Intensitätsänderungen und die Frequenzverschiebungen der benutzten Wasserbanden in diesen Lösungsmitteln interessierten.

Das Infrarotabsorptionsspektrum des Wassers allein und in organischen Lösungsmitteln wurde wiederholt von einer Reihe von Autoren[18] in den dreißiger Jahren und in der neueren Zeit von Mecke u. Mitarb.[5] und anderen[1,13] untersucht. Während die älteren Messungen in diesem Zusammenhang nicht von Interesse sind und auch nur vereinzelt die

* Braunschweig.

Systeme Alkohol/Wasser und Keton/Wasser behandeln, erstrecken sich die neueren Untersuchungen in erster Linie auf die Lösungsmitteleinflüsse, wie sie in Frequenzverschiebungen und Intensitätsänderungen der Wasserbanden zum Ausdruck kommen, wobei Wasser in aliphatischen Alkoholen allerdings bisher noch nicht behandelt worden ist. Bei infrarotspektroskopischen Reinheitsprüfungen bestimmten Mecke u. Oswald[9] neben Chloroform lediglich kleinste Wassergehalte in Tetrachlorkohlenstoff. — Die bei den vorliegenden Untersuchungen gemachten Beobachtungen über zwischenmolekulare Wechselwirkungen wurden nur so weit verfolgt, wie es der Rahmen dieser mehr analytischen Arbeit gestattete.

1. Die benutzbaren Infrarot-Absorptionsbanden des Wassers

Die Schwingungen der Wassermoleküle, die für die vorliegende Arbeit Bedeutung haben, sind in Tab. 1 zusammengestellt. Von diesen Infrarotschwingungen werden hier nur die folgenden Schwingungen der Hydroxylgruppen, die OH-Deformationsschwingung, die OH-Valenzschwingung und die OH-Kombinationsschwingung für den Nachweis des Wassers benutzt.

Die Lage dieser Banden innerhalb der hier interessierenden Alkoholspektren ist aus den in Abb. 1—6 wiedergegebenen Originalregistrierungen zu ersehen; an den markierten Stellen liegen die Banden des Wassers.

Bekanntlich sind im flüssigen Zustand die Wasser- und auch die Alkoholmoleküle über Wasserstoffbrücken fast vollständig assoziiert. Diese Assoziation macht sich im Infrarotspektrum durch eine im Bereich der

Tabelle 1

Zuordnung	Wellenzahlen (cm^{-1})
Symmetrische OH-Deformationsschwingung (im gasförmigen Zustand)	1595
Absorptionsbande des flüssigen Wassers	bei 2100
Assoziationsschwingung (im flüssigen Zustand)	bei 3400
Symmetrische OH-Valenzschwingung (im gasförmigen Zustand)	3652
Antisymmetrische OH-Valenzschwingung (im gasförmigen Zustand)	3756
Kombinationsschwingung (OH-Deformations- plus OH-Valenzschwingung) (flüssiger Zustand)	5183[5] 5155[13]
1. Oberschwingung	6920[5] 6854[13]

OH-Valenzschwingung gelegene, nach größeren Wellenlängen hin verschobene Bande bemerkbar (Tab. 1). Erst mit zunehmender Verdünnung oder im Gaszustand werden die freien OH-Valenzschwingungen beobachtet. Der gesamte Absorptionsbereich der Valenzschwingungen der über

Wasserstoffbrücken nicht assoziierten Hydroxylgruppen wird mit 3500—3700 cm^{-1} angegeben[15], wobei die OH-Valenzschwingungen des

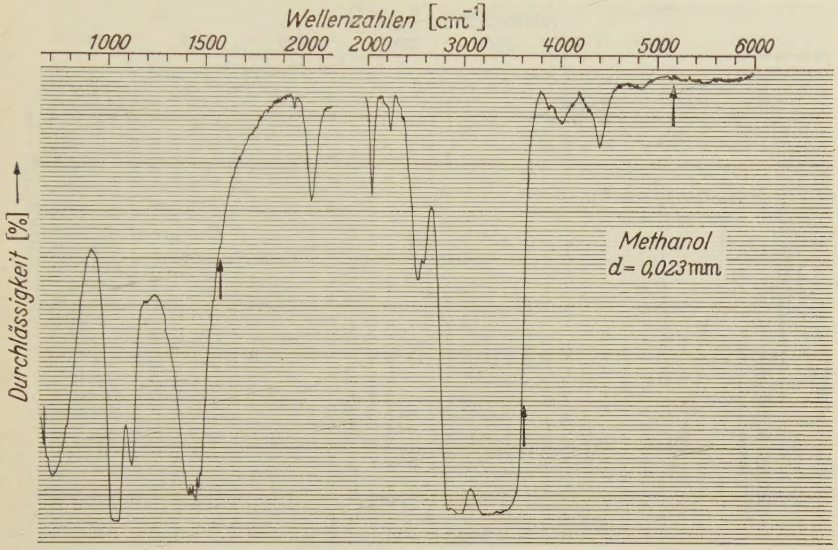


Abb. 1

Abb. 2

Wassers selbst an der oberen Grenze liegen. Bei Verwendung der sehr intensiven OH-Valenzschwingungen des Wassers als Nachweisbande für geringe Wassergehalte in Alkoholen war insbesondere zu prüfen,

inwieweit die sehr hohe Eigenabsorption der Alkohole in diesem Spektralbereich einen Nachweis bzw. eine Bestimmung des Wassers gestattet. —

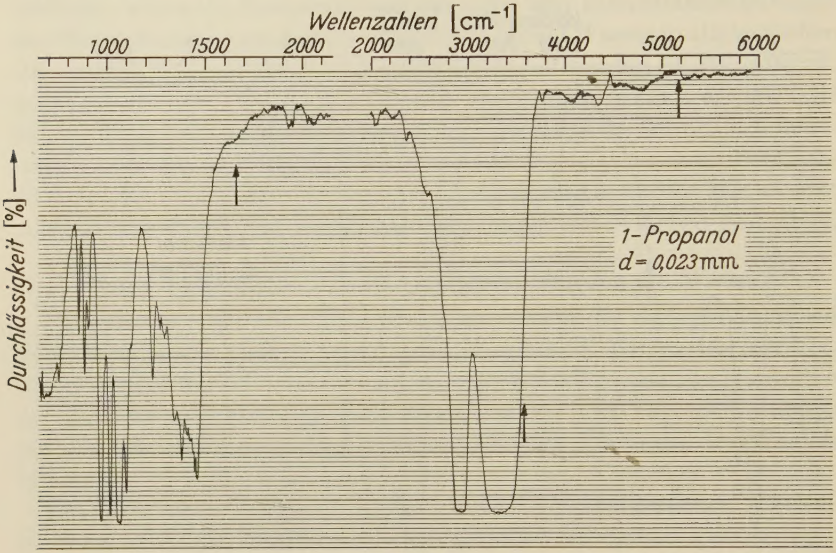


Abb. 3

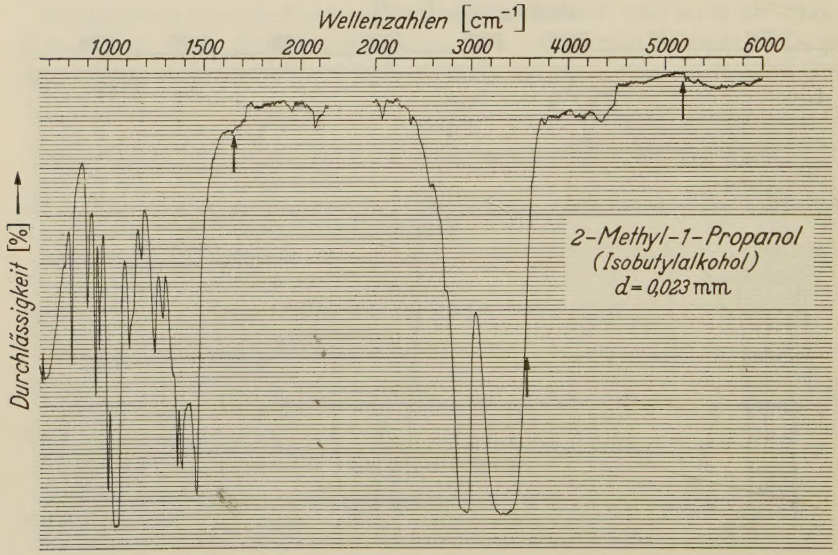


Abb. 4

Die freien OH-Valenzschwingungen der reinen Alkohole in anderen Lösungsmitteln wie CCl_4 sind mehrfach untersucht worden, und es zeigt sich[14], daß ihre Intensität dem Lambert-Beerschen Gesetz gehorcht.

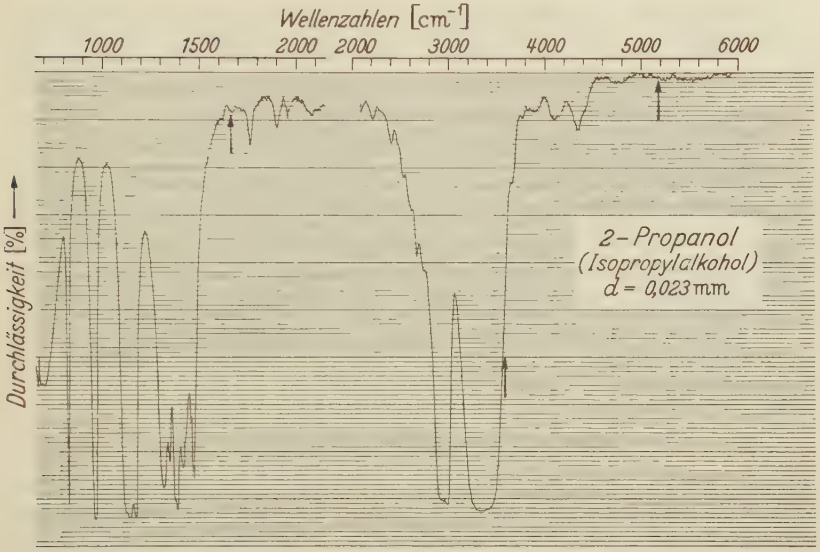


Abb. 5

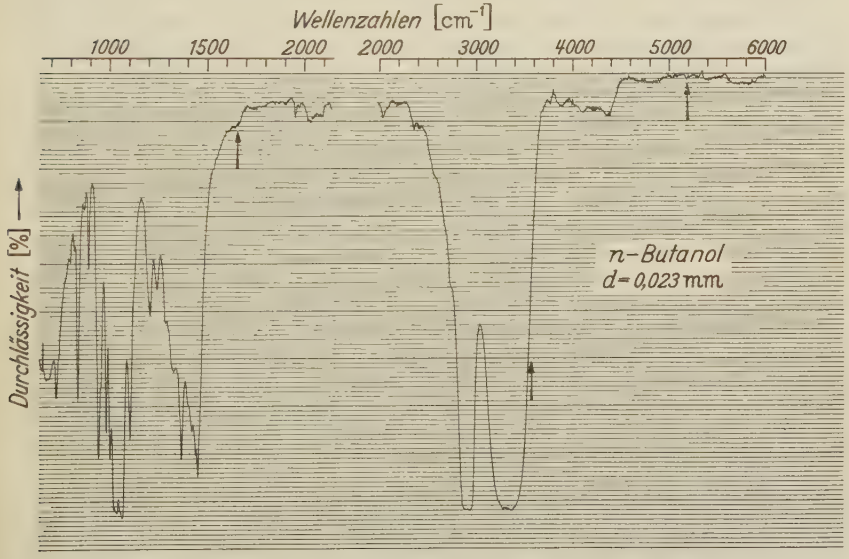


Abb. 6

Abb. 1—6. Infrarotspektren der untersuchten aliphatischen Alkohole im Bereich der Wellenzahlen 650—6000. (Die Pfeile markieren die spektralen Lagen der Wasserbanden.)

Als weitere Nachweisbande steht die OH-Deformationsschwingung des Wassers zur Verfügung. Die entsprechenden Schwingungen der Alkohole sind — von der Deformationsschwingung des Wassers völlig isoliert —

im Spektralbereich zwischen 1050—1350 cm^{-1} gelegen[7,19]. In naher Nachbarschaft treten hier allerdings die CH-Deformationsschwingungen der Alkohole besonders im Falle des Methanols störend in Erscheinung; bei den Ketonen stört die Carbonylschwingung.

Die Kombinationsschwingung des Wassers ist ihrem Wesen nach unempfindlicher als die Valenz- und Deformationsschwingung. Da aber die entsprechenden Banden der Alkohole und des Wassers in ihrer Frequenzlage auseinanderrücken, sind die Messungen an den isolierten Banden besonders günstig. Dieser Vorteil wird jedoch durch die in diesem Spektralbereich schlechtere Auflösung des in dem Infrarotspektralphotometer zur Verfügung stehenden Prismas zum Teil wieder kompensiert. Das gleiche gilt für die Oberschwingungen, die in vorliegender Arbeit nicht untersucht wurden.

2. Zur experimentellen Methodik

Für die spektroskopischen Untersuchungen stand ein Infrarotspektralphotometer der Fa. Unicam (Modell SP 100) mit Steinsalzprisma zur Verfügung. Das Auflösungsvermögen des Prismas erwies sich für die bei den Messungen in Frage kommenden Spektralbereiche (1400—1800 cm^{-1} und 2000—6000 cm^{-1}) als ausreichend.

Die Untersuchungen wurden teils als Kompensations- und teils als direkte Durchlässigkeitsmessungen der Lösungen durchgeführt. Hierbei sind Kompensationsmessungen rein analytisch gesehen insoweit mit erhöhtem Aufwand verknüpft, als hierzu noch als Bezugssubstanz das reine wasserfreie Lösungsmittel, d. h. hier der entsprechende wasserfreie Alkohol bzw. das wasserfreie Keton zur Verfügung stehen muß.

An Küvetten fanden solche mit planparallelen Fenstern aus Steinsalz, aus Arsentrisulfid* und aus Glas Verwendung. Die Arsentrisulfidfenster, die zwar eine gute Infrarotdurchlässigkeit bis ungefähr 1200 cm^{-1} an der langwelligen Grenze besaßen, verursachten Reflexionsverluste von 30%, so daß sie bei Kompensationsmessungen im Gebiet hoher Eigenabsorption der Lösungsmittel ausschieden. Ferner wurde bei diesen Fenstern eine mittlere Absorptionsbande bei 3650 cm^{-1} beobachtet, die vermutlich geringen Gehalten an Kristallwasser oder Wasserhäuten zuzuordnen war. Ihre Verwendungsfähigkeit wurde weiterhin durch das infolge des großen Brechungsquotienten bedingte Auftreten von störenden Interferenzen in alkoholischen Lösungen eingeschränkt. Da die Infrarotdurchlässigkeit von Silicatglas erst bei ungefähr 3600 cm^{-1} beginnt, konnten Glasfenster nur für Messungen an der Kombinationsschwingung des Wassers benutzt werden.

Bei den Kompensationsmessungen im Bereich der OH-Valenzschwingung war es wegen der an sich schon sehr hohen Eigenabsorption der alkoholischen Lösungsmittel nur möglich, relativ kleine Schichtdicken zwischen 0,003—0,005 cm zu verwenden. Sämtliche Schichtdicken wurden interferometrisch bestimmt. Bei den Kompensationsmessungen mit kleinen Schichtdicken wurden zunächst die Untersuchungs- und die Vergleichsküvette auf einen völlig gleichen Schichtdickenwert eingestellt. (Eine Küvette mit variabler Schichtdicke erwies sich wegen der schwierigen Handhabung bei der Reinigung und Trocknung für die Reihenuntersuchungen

* Die planparallelen Arsentrisulfidfenster wurden von der Fa. Schott & Gen. bezogen.

als nicht gut geeignet.) Bei den relativ kleinen Wasserkonzentrationen ließ sich eine ausreichende Kompensation der Lösungsmittel durch geringfügiges Nachstellen der Vergleichsküvette durchführen.

Für Messungen im Bereich der Kombinationsschwingung des Wassers wurden entsprechend der erheblich geringeren Intensität dieser Bande Schichtdicken von 0,05—1 cm benötigt. Selbst bei den Kompensationsmessungen konnten noch Schichtdicken von 1 cm verwendet werden, ohne daß die Eigenabsorption der alkoholischen Lösungsmittel exakte Messungen unmöglich machte. Bei geringen Wassergehalten ($< 0{,}2$ Vol-%) waren hierfür zwei Küvetten gleicher Schichtdicke ausreichend; für größere Konzentrationen wurde eine vollständige Kompensation durch Vergrößerung der Schichtdicke mittels zusätzlicher Einlage von dünnen Bleifolien zu den Kupferdistanzringen erreicht. Im Spektralbereich der Deformationsschwingungen wurden Kompensationsmessungen wegen der isolierten Lage dieser Wasserbande nicht durchgeführt.

Die analytischen Wasserbestimmungen erstreckten sich auf folgende Alkohole und Ketone: Methanol, Äthanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol und 2-Methyl-1-Propanol (Isobutylalkohol) sowie Aceton und Butanon.

Die verwendeten Lösungsmittel standen als Ausgangsmaterialien der Firmen Riedel de Haen und Merck mit besterhältlichen Reinheitsgraden zur Verfügung. Sie wurden jedoch vor jeder Untersuchungsreihe nochmals getrocknet und fraktioniert destilliert. Die Ketone wurden nach Timmermans u. Gillo[17b] über Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd, die Alkohole mittels CaO und CaH_2 getrocknet und danach destilliert. Die Reinstsubstanzen und Lösungen wurden grundsätzlich nur in Exsiccatoren aufbewahrt, um eine zusätzliche Wasseraufnahme weitgehend auszuschalten. Bei den infrarotspektroskopischen Untersuchungen wurden die Küvetten vor jeder Aufnahme getrocknet und neu gefüllt. Die Einfüllstutzen wurden mit Teflonpfropfen fest verschlossen. Da die Messungen nur in den jeweils recht schmalen Spektralbereichen der Wasserbanden durchgeführt wurden, befanden sich die Lösungen immer nur kurzfristig in den Küvetten.

Die Einstellung der gewünschten Lösungen erfolgte auf volumetrischem Wege mit einer Mikrobürette. Es wurden stets nur frisch eingestellte Lösungen verwendet.

Die Messungen selbst wurden in der Weise durchgeführt, daß im Spektralbereich der Nachweisbanden die Durchlässigkeitskurven der Alkohole oder Ketone von eingestelltem Wassergehalt aufgenommen wurden. Da das Infrarotspektralphotometer die prozentualen Durchlässigkeiten J/J_0 linear nach den Wellenlängen registrierte, waren Umrechnungen nicht mehr notwendig. Am Anfang jeder Konzentrationsreihe wurde das Spektrum des reinen, wasserfreien Lösungsmittels mehrmals aufgenommen; dann wurden die Lösungen jeweils nach Neufüllung der Küvetten drei- bis viermal untersucht. Etwaige systematische oder durch Wasseraufnahme verursachte Abweichungen speziell bei den Lösungen mit kleinen Wassergehalten konnten so ausgeschaltet werden. Ferner wurden die apparativen und durch die Ablesung bedingten Fehler durch die Mittelung mehrerer Durchlässigkeitswerte verkleinert.

Die Wahl der Schichtdicken erfolgte nach Möglichkeit in der Weise, daß die Durchlässigkeiten der Wasserbanden zwischen 20—80% betrugen. Sie lagen also in einem Bereich, in dem nach den Arbeiten von Robinson[10] und Martin[8] die minimalsten Fehler bei Konzentrationsbestimmungen zu erwarten waren. Die apparativen Bedingungen wurden bei allen miteinander zu vergleichenden Meßreihen konstant gehalten. Bei den Untersuchungen in Kompensation wurde in den

Bereichen hoher Eigenabsorption der alkoholischen Lösungen wegen der dort geringen Direktionskräfte mit sehr kleinen Registriergeschwindigkeiten (100 Wellenzahlen in 2 min) gearbeitet, um eine ausreichende Einstelldauer des elektronischen Systems zu gewährleisten.

3. Über die verschiedene Eignung der OH-Absorptionsbanden für Wasserbestimmungen

Die Wasserbestimmung in Alkoholen mit Hilfe der *Deformationsschwingung* des Wassers ($\nu'_\delta = 1595\ \mathrm{cm}^{-1}$) haben ergeben, daß mit Ausnahme von Methanol, bei welchem die Wasserbande direkt an der kurzwelligen Flanke der Deformationsschwingung liegt, der Wassernachweis sehr

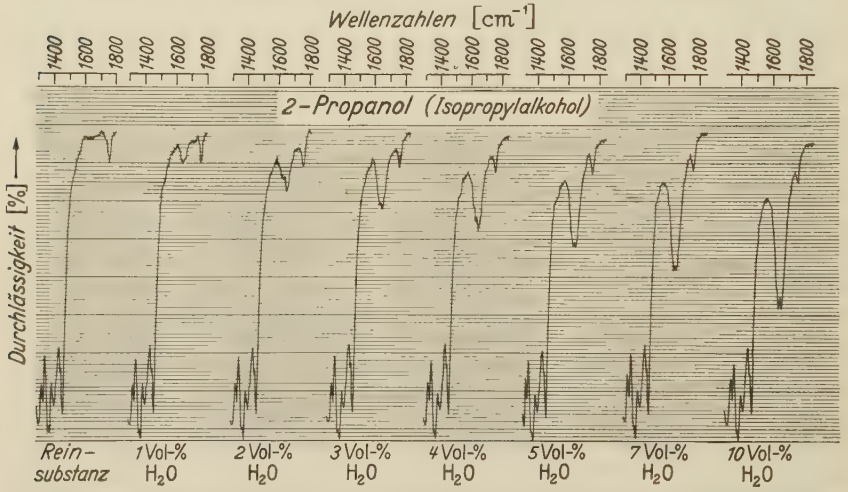


Abb. 7. Infrarotspektren der 2-Propanol-Wasserlösungen im Bereich der OH-Deformationsschwingung mit steigenden Wassergehalten

einfach bei Gehalten zwischen 1,0—10 Vol-% mit Hilfe direkter Durchlässigkeitsmessungen bei Schichtdicken zwischen 0,002—0,003 cm durchzuführen ist. Abb. 7 zeigt die Originalregistrierungen dieses Spektralbereiches mit wachsenden Wasserkonzentrationen in 2-Propanol. Die Verhältnisse liegen in den verwendeten anderen alkoholischen Lösungsmitteln ähnlich; die Gestalt der Bande, die eine Aufspaltung im Maximum zeigt, ändert sich nicht. Für Methanol ist ein eindeutiger Nachweis an dieser Bande erst ab 3 Vol-% möglich. Als Küvettenfenstermaterial kann außer bei Methanol für alle anderen Alkohole Steinsalz bis zu Wassergehalten von 5 Vol-% verwendet werden; bei größeren Konzentrationen haben wir Arsentrisulfidfenster benutzt. Die Messungen ergeben bei Verwendung beider Fenstermaterialien bei Lösungen gleicher Wassergehalte praktisch keine Durchlässigkeitsunterschiede.

Bei den Messungen an dieser Bande ergab sich folgende bemerkenswerte Beobachtung. Es zeigte sich, daß bei den untersuchten Alkoholen mit begrenzter Löslichkeit des Wassers, d. h. bei 1-Butanol und 2-Methyl-1-Propanol, im Falle der Verwendung von Steinsalzfenstern bei Wassergehalten zwischen 7—8,5 Vol-% (1-Butanol bei 8,5 Vol-%, 2-Methyl-1-Propanol bei 7,5 Vol-%) eine merkliche, nicht reproduzierbare Erhöhung der Durchlässigkeiten eintrat. Gleichzeitig war ein Anlaufen der Steinsalzfenster zu beobachten. Der bekannte Effekt, daß geringe Spuren an gelösten Salzen die Löslichkeit des Wassers in Alkoholen erheblich herabsetzen, war hier infrarotspektroskopisch direkt verfolgbar. Bei Verwendung von Arsentrisulfidfenstern blieb dieser Effekt dementsprechend aus; der Verlauf der Durchlässigkeitswerte war bis zu den Grenzen der Löslichkeiten normal und reproduzierbar.

Das Lösungsvermögen von Wasser in 1-Butanol wird mit 20,5 Gew.-% ~ 17,5 Vol-%[12] angegeben; die mit Hilfe vorliegender infrarotspektroskopischer Messungen für 1-Butanol gewonnenen Werte betragen 17,3 Vol-% und für 2-Methyl-1-Propanol 14,7 Vol-%.

Die Deformationsschwingung des Wassers erwies sich bei den Ketonen als Lösungsmittel im direkten Meßverfahren wegen der benachbarten Lage der sehr intensiven Carbonylbande bei 1700 cm^{-1} als Nachweisbande nicht günstig. In Kompensation wurde sie nicht untersucht, weil ausreichende Bestimmungen an den anderen Wasserbanden wesentlich einfacher durchzuführen waren.

Die Untersuchungen an den *OH-Valenzschwingungen* des Wassers in den benutzten alkoholischen Lösungsmitteln waren nur in Kompensation möglich. Abb. 8b zeigt die erhaltenen Durchlässigkeitskurven zwischen 2000—4500 cm^{-1} in 1-Propanol als Lösungsmittel bei verschiedenen Wassergehalten. Die günstigsten Bedingungen ergaben sich für Konzentrationen zwischen 0,1—2 Vol-%, weil einerseits die hohe Eigenabsorption der Alkohole die Verwendung von großen Schichtdicken und damit die Bestimmung kleinerer Gehalte verhinderte und weil andererseits für Wassergehalte > 2 Vol-% Schichtdicken von $< 0{,}003$ cm benötigt wurden, bei denen exakte Kompensationsmessungen nicht mehr durchzuführen waren; die bei diesen Untersuchungen noch gut zu realisierenden Schichtdicken betrugen 0,0031 und 0,0052 cm. Als Küvettenfenstermaterial wurde wegen der bereits erwähnten Unbrauchbarkeit der Arsentrisulfidfenster und der Undurchlässigkeit von Glasfenstern nur Steinsalz verwendet, das bei den geringen Wassergehalten nicht merklich angegriffen wurde. Nur bei Methanol als Lösungsmittel traten an den Fenstern nach kurzer Zeit Lösungserscheinungen auf, so daß in diesem Falle keine einwandfreien Messungen durchgeführt werden konnten.

Im übrigen wurde die mögliche Beeinflussung der OH-Valenzschwingungen des Wassers durch in Lösung gegangene, von den Küvettenfenstern

stammende Natriumchloridmoleküle noch in besonderen Meßreihen geprüft. Die reinen Alkohole, die zum Teil — wenn auch nur geringfügig — Natriumchlorid zu lösen vermögen, wurden vor der Zumischung der Wassergehalte mit getrocknetem Kochsalz gesättigt; die hieraus hergestellten Eichlösungen bekannter Wasserkonzentrationen wurden

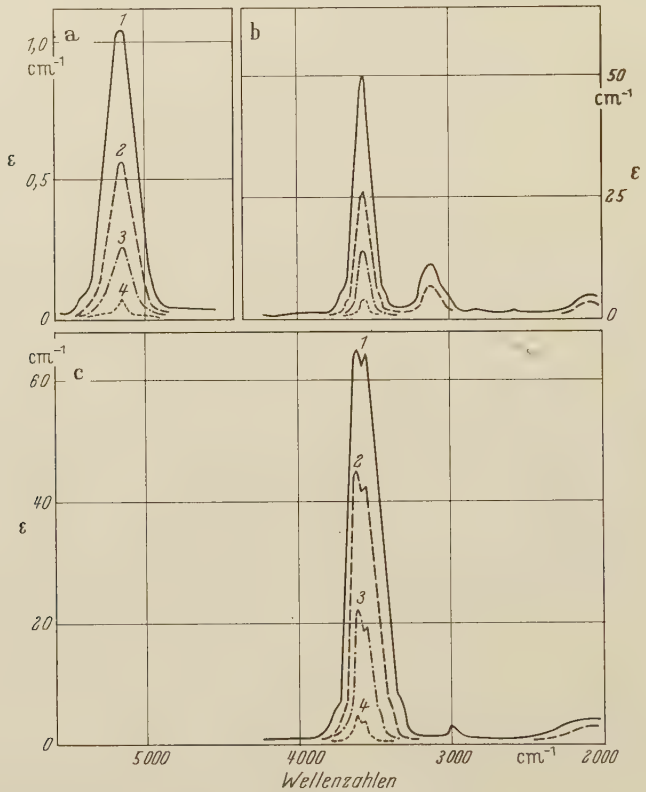


Abb. 8. a Kombinationsschwingung des Wassers in 1-Propanol. b OH-Valenzschwingung des Wassers in 1-Propanol; Wasserkonzentrationen: *1* 2 Vol-% (1,1 mol/l); *2* 1 Vol-% (0,55 mol/l); *3* 0,5 Vol-% (0,275 mol/l); *4* 0,1 Vol-% (0,055 mol/l). c OH-Valenzschwingung des Wassers in Aceton; Wasserkonzentrationen: *1* 1,5 Vol-% (0,825 mol/l); *2* 1,0 Vol-% (0,55 mol/l); *3* 0,5 Vol-% (0,275 mol/l); *4* 0,1 Vol-% (0,055 mol/l)

in beschriebener Weise infrarotspektroskopisch untersucht. Anschließend wurden die Lösungen noch zusätzlich zur Erzielung einer vollständigen Sättigung mit Kochsalz versetzt und erneut vermessen. Eine Beeinflussung der Intensität der OH-Valenzschwingungen des Wassers konnte mit Ausnahme von Methanol, bei dem der Salzzusatz eine geringe Intensitätszunahme zur Folge hatte, in keinem der anderen untersuchten Alkohole festgestellt werden, so daß einer Verwendung von Steinsalzfenstern als Küvettenmaterial — abgesehen vom Fall des Methanols — hier

nichts entgegenstehen würde. Doch erwies sich die OH-Valenzbande trotz ihrer großen Empfindlichkeit insoweit für die praktische Wasserbestimmung wenig geeignet, als Kompensationsmessungen infolge der hohen Eigenabsorption der Lösungsmittel in diesem Spektralbereich nur schwierig durchführbar waren und wegen der geringen zur Verfügung stehenden Direktionskräfte eine erhöhte Meßunsicherheit zur Folge hatten.

Die OH-Valenzschwingungen des Wassers in Aceton und Butanon erwiesen sich ebenfalls als sehr empfindlich und gestatteten den Nachweis von sehr kleinen Wassergehalten. Die Banden liegen an der kurzwelligen Flanke der 1. Carbonyloberschwingung, die relativ schmal und nicht intensiv ist.

Aceton: $2\,\nu'_{c=o} = 3380\ \mathrm{cm}^{-1}$;
$\varepsilon\ (\mathrm{cm}^{-1}) = 30{,}8$

Butanon: $2\,\nu'_{c=o} = 3390\ \mathrm{cm}^{-1}$;
$\varepsilon\ (\mathrm{cm}^{-1}) = 27{,}5$

Die Untersuchungen konnten daher als direkte Durchlässigkeitsmessungen wie auch in Kompensation durchgeführt werden. Die Abb. 9 zeigt an solchen direkt aufgenommenen Absorptionskurven die Intensitätszunahmen der Wasserbanden mit wachsenden Wasserkonzentrationen. In Abb. 8c (S. 250) sind für Aceton die analogen Meßreihen in Kompensation nach Umrechnung auf die dekadische Extinktion je Zentimeter wiedergegeben. Die beiden hier zu beobachtenden Schwingungsformen, die symmetrische und antisymmetrische, sind in den Abbildungen als Aufspaltung der Gesamtbande selbst für kleinste Wassergehalte noch gut erkennbar.

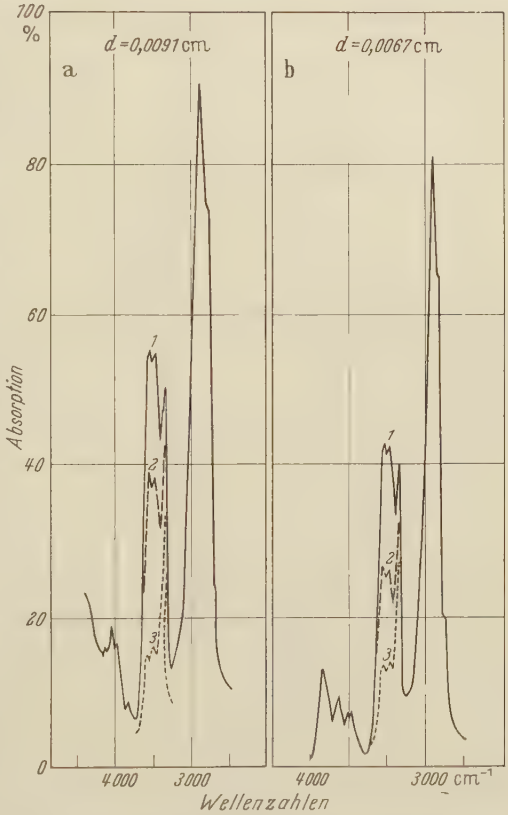


Abb. 9. Infrarotspektren des Butanons a und des Acetons b mit Wasserzusätzen im Spektralbereich der OH-Valenzschwingungen. Wasserkonzentrationen: *1* 1,0 Vol-%; *2* 0,5 Vol-%; *3* 0,1 Vol-%

Die *Kombinationsschwingung* des Wassers ist für die Gehaltsbestimmungen in Alkohol und Ketonen besonders geeignet, da die isolierte Lage der Banden Wassergehalte von 1—10 Vol-% durch direkte Absorptionsmessungen zu bestimmen gestattet, da weiterhin wegen der erheblich niedrigeren Eigenabsorption der Alkohole für Kompensationsmessungen wesentlich günstigere Bedingungen vorliegen und da hier außerdem Glasfenster für die Küvetten verwendet werden können.

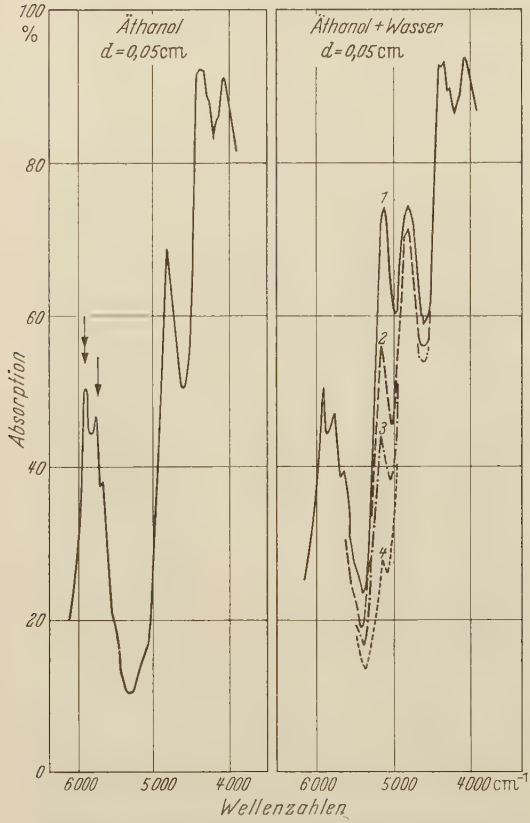


Abb. 10. Infrarotspektren des reinen Äthanols und des Äthanols mit Wasserzusätzen im Bereich der Kombinationsschwingung. Wasserkonzentrationen: *1* 10 Vol-%; *2* 5 Vol-%; *3* 3 Vol-%; *4* 1 Vol-%

Für Konzentrationen zwischen 1—10 Vol-% wurden Schichtdicken zwischen 0,05—0,1 cm verwendet. Die Gehaltsbestimmungen im Direktverfahren sind in diesem Konzentrationsbereich schnell und ohne besonderen Aufwand mit guter Genauigkeit ($< 0{,}1$ Vol-%) durchzuführen. In Abb. 10 ist die Originalregistrierung der Wasserkonzentrationsreihe in Äthanol wiedergegeben.

Bei diesen Untersuchungen zeigte sich im übrigen, daß halbquantitative Schnellbestimmungen von Wassergehalten durch Intensitätsvergleich der Kombinationsschwingung des Wassers mit benachbarten unbeeinflußten Banden der Lösungsmittel durchgeführt werden können; denn es wurde beobachtet, daß die Absorptionswerte der Alkohol-Oberschwingungen bei 6000 cm^{-1} in wasserhaltigen Alkoholen bis zu Wassergehalten von 10 Vol-% praktisch unverändert bleiben. Kommt z. B. in wäßrigem Äthanol die Absorption der Kombinationsschwingung des Wassers gerade dem Absorptionswert der benachbarten Oberschwingung des Äthanols bei 5950 cm^{-1} oder 5820 cm^{-1} gleich — in Abb. 10 durch Pfeil gekennzeichnet —, so entspricht dies

Tabelle 2

Lösungsmittel	Konzentrationsbereiche (Vol-% H_2O)		
	Deformations-S.	Valenz-S.	Kombinations-S.
Aceton	—	(0,02) 0,1—1,5	0,5—10,0
Butanol	—	(0,02) 0,1—1,5	0,5— 5,0
Methanol	3,0—10,0	1,0—2,0	0,1—10,0
Äthanol	1,0—10,0	0,1—2,0	(0,05) 0,1—10,0
1-Propanol	1,0—10,0	0,1—2,0	(0,05) 0,1—10,0
2-Propanol	1,0—10,0	0,1—2,0	0,1—10,0
1-Butanol	1,0—17,3	0,1—2,0	0,1—10,0
2-Methyl-1-Propanol	1,0—14,7	—	—

einem Wassergehalt des betreffenden Äthanols von 3,8 bzw. 3,4 Vol-%. Durch Vergleich mit solchen Bezugsbanden kann also ein Wassergehalt in diesem Konzentrationsbereich aus dem IR-Diagramm unmittelbar abgeschätzt werden. Bei den anderen untersuchten Alkoholen liegen die Verhältnisse ähnlich.

Zum Nachweis und zur Bestimmung von kleineren Wassergehalten (< 2 Vol-%) wurde in Kompensation mit Schichtdicken von 0,05—1 cm gearbeitet. In dekadischen Extinktionen je Zentimeter umgerechnet sind so erzielte Ergebnisse in Abb. 8a (S. 250) für verschiedene Wasserkonzentrationen in 1-Propanol dargestellt.

Zur besseren Übersicht sind die Konzentrationsbereiche der an den verschiedenen Wasserbanden durchgeführten Untersuchungen in Tab. 2 zusammengestellt. Diejenigen unteren Nachweisgrenzen, die sich für analytische Untersuchungen nicht mehr eignen, sind in Klammern aufgeführt. Wie aus der Tabelle ersichtlich, lassen sich —

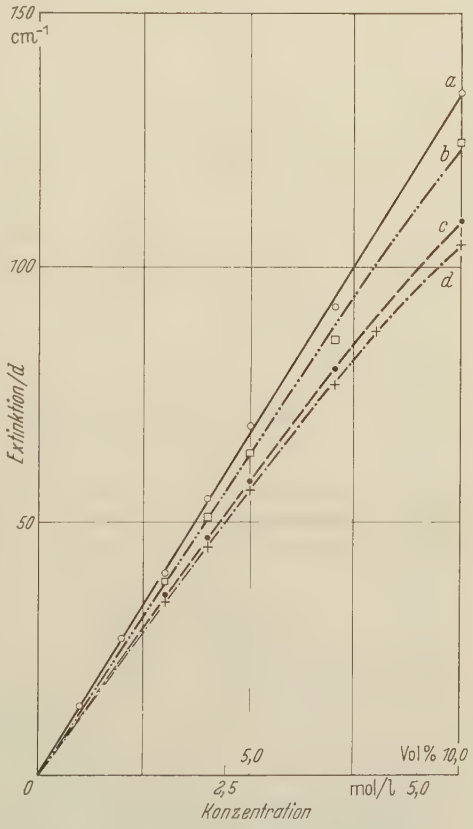


Abb. 11. Konzentrationsabhängigkeit der Extinktion/d der Deformationsschwingung des Wassers in verschiedenen alkoholischen Lösungsmitteln. *a* Äthanol; *b* 1-Propanol; *c* 2-Propanol; *d* 1-Butanol

bei geeigneter Wahl der Nachweisbanden — die Wassergehaltsbestimmungen in einem Konzentrationsbereich von 0,1—10 Vol-%/o durchführen.

4. Über den Anwendungsbereich des Lambert-Beerschen Gesetzes

Für die Deformationsschwingung des Wassers in verschiedenen Alkoholen sind in Abb. 11 Extinktionsmessungen zur Prüfung des Lambert-Beerschen Gesetzes dargestellt.

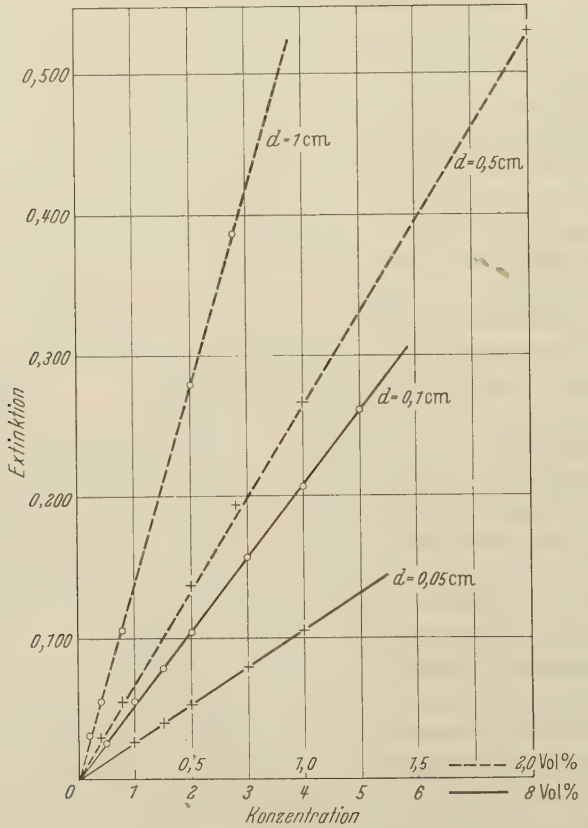


Abb. 12. Konzentrationsabhängigkeit der Extinktion der Kombinationsschwingung des Wassers in Methanol

Während sich für Äthanol und 1-Propanol bis zu Wassergehalten von 8 Vol-%/o ein geradliniger Verlauf der Kurven ergibt, sind bei den höheren Alkoholen bereits ab 5 Vol-%/o merkliche Abweichungen von der Geraden zu beobachten.

Die Abb. 12 zeigt die Meßergebnisse, die mittels der Kombinationsschwingung des Wassers in Methanol erhalten werden, wenn man die

Extinktionen in Abhängigkeit von der jeweiligen Wasserkonzentration bis 2 Vol-% bei verschiedenen Schichtdicken darstellt. Eine merkliche Abweichung von dem geradlinigen Verlauf ist nicht festzustellen. Die entsprechenden Meßwerte in Äthanol, 1-Propanol und 2-Propanol ergeben jeweils praktisch das gleiche Diagramm. In Abb. 13 sind die auf 1 cm Schichtdicke bezogenen Extinktionen der Kombinationsschwingung für alle untersuchten Ketone und Alkohole in Abhängigkeit von den Wassergehalten (bis 5 Vol-% oder 2,75 Mol/l) aufgetragen. Der fast geradlinige Verlauf bis zu Konzentrationen von 5 Vol-% ist bemerkenswert; eine Ausnahme bildet Butanon, das bereits ab 1,5 Vol-% eine Abweichung zeigt.

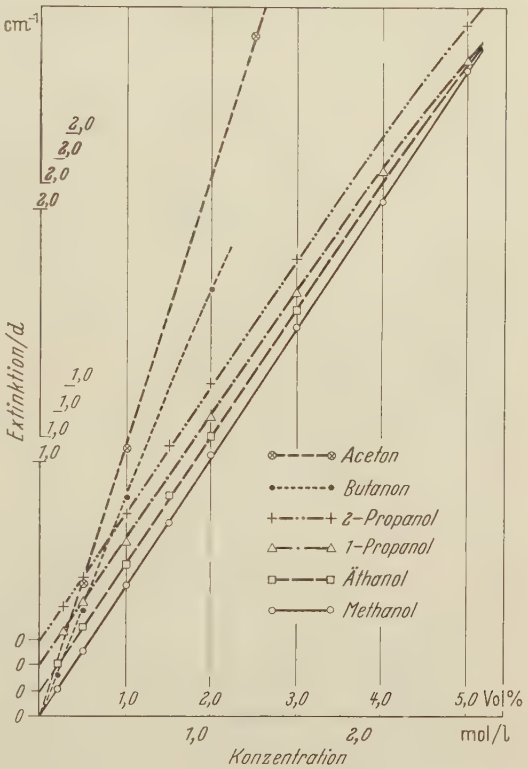


Abb. 13. Konzentrationsabhängigkeit der Extinktion/d der Kombinationsschwingung des Wassers in alkoholischen und ketonischen Lösungsmitteln

5. Ermittlung der Extinktionskoeffizienten

Wie bekannt, können im Gültigkeitsbereich des Lambert-Beerschen Gesetzes, d. h. hier im Bereich kleiner Wassergehalte, die gesuchten Konzentrationen nach Messungen der Durchlässigkeiten der Nachweisbanden mit Hilfe der Extinktionskoeffizienten errechnet werden, wobei die dekadischen Extinktionskoeffizienten vorher mittels Lösungen von genau bekannten Wassergehalten zu bestimmen sind. Die Werte dieser Koeffizienten der in vorliegender Arbeit untersuchten Nachweisbanden des Wassers in den verschiedenen Lösungsmitteln wurden jeweils aus mehreren Meßreihen ermittelt; sie sind in Tab. 3 zusammengestellt; die Extinktionskoeffizienten sind auf die Konzentrationseinheiten Vol-% und Mol/ml bezogen. Bei Verwendung der Werte der Extinktionskoeffizienten muß jedoch besonders darauf geachtet werden, daß die ermittelten

Tabelle 3

Lösungsmittel	ε der Wasserbanden und Wellenzahlen									
	Deformations-S.			Valenz-S.			Kombinations-S.			
	ε (Vol-%) $c = 1$	ε (cm²/Mol)	ν′ (cm⁻¹)	ε (Vol-%) $c = 1$	ε (cm²/Mol)	ν′ (cm⁻¹)	ε (Vol-%) $c = 1$	ε (cm²/Mol)	ν′ (cm⁻¹)
Aceton	—	—	—	5034	$9{,}09 \cdot 10^4$	3579	105,9	$1{,}91 \cdot 10^3$	5170
Butanon	—	—	—	4470	$8{,}08 \cdot 10^4$	3578	84,9	$1{,}54 \cdot 10^3$	5170
Methanol	—	—	1651	1691	$3{,}06 \cdot 10^4$	3607	55,1	$9{,}96 \cdot 10^2$	5185
Äthanol	1336	$2{,}41 \cdot 10^4$	1650	1883	$3{,}40 \cdot 10^4$	3591	55,0	$9{,}94 \cdot 10^2$	5165
1-Propanol	1251	$2{,}26 \cdot 10^4$	1648	2681	$4{,}84 \cdot 10^4$	3556	54,9	$9{,}92 \cdot 10^2$	5160
2-Propanol	1200	$2{,}17 \cdot 10^4$	1645	3188	$5{,}76 \cdot 10^4$	3544	55,2	$9{,}98 \cdot 10^2$	5158
1-Butanol	1129	$2{,}04 \cdot 10^4$	1641	3511	$6{,}34 \cdot 10^4$	3542	52,3	$9{,}44 \cdot 10^2$	5160
2-Methyl-1-Propanol	1216	$2{,}22 \cdot 10^4$	1642	—	—	—	—	—	—

Koeffizienten erfahrungsgemäß mit einem gewissen Apparatefaktor des verwendeten Infrarotspektralphotometers behaftet sind und daher den genauen Werten nur mehr oder weniger nahekommen, also keine Absolutwerte darstellen.

Die integralen Extinktionskoeffizienten $A = \frac{1}{c \cdot d} \int \log J_0/J \, d\nu'$*, die zur Aufklärung innermolekularer Zusammenhänge zu bevorzugen sind, haben wir nur in den Fällen berechnet, bei denen ein Vergleich mit aus anderen Arbeiten vorliegenden Werten sinnvoll erscheint. Sie sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Tabelle 4

Lösungsmittel	Integraler Extinktionskoeffizient $A = \frac{1}{c \cdot d} \int \log J_0/J \, d\nu'$ (cm²/Mol)	
	Valenzschwingung	Kombinationsschwingung
Methanol	$0{,}52 \cdot 10^7$	$3{,}01 \cdot 10^5$
Äthanol	$0{,}70 \cdot 10^7$	$3{,}47 \cdot 10^5$
1-Propanol	$0{,}86 \cdot 10^7$	$3{,}49 \cdot 10^5$
2-Propanol	$1{,}06 \cdot 10^7$	$3{,}30 \cdot 10^5$
1-Butanol	$1{,}25 \cdot 10^7$	—
Aceton	$2{,}96 \cdot 10^7$	—
Butanon	$2{,}74 \cdot 10^7$	—

Im Zusammenhang mit dem zum Teil sehr hygroskopischen Charakter dieser Lösungsmittel im wasserfreien bzw. wasserarmen Zustand sei hier eine kleine Anwendung der infrarotspektroskopischen Wasserbestimmung angefügt, die gleichzeitig die Schwierigkeiten der Messungen an solchen Substanzen erkennen läßt. Es wurde die Wasseraufnahme des Acetons an der Luft mit Hilfe des ermittelten Extinktionskoeffizienten der Valenzschwingung des Wassers bestimmt. Ein abgemessenes Volu-

* Anmerkung: Näheres siehe bei Brügel, W.: Einführung in die Ultrarotspektroskopie. Darmstadt 1954.

men von 10 ml getrocknetem Aceton, dessen Wassergehalt 0,02 Vol-% betrug, wurde in einem Becherglas mit einer freien Oberfläche von 12 cm² der freien Atmosphäre ausgesetzt und wiederholt durchgemischt; die relative Luftfeuchtigkeit betrug 42%, die Raumtemperatur 25° C. Nach bestimmten Zeitabständen wurden Proben für die infrarotspektroskopischen Messungen ent-

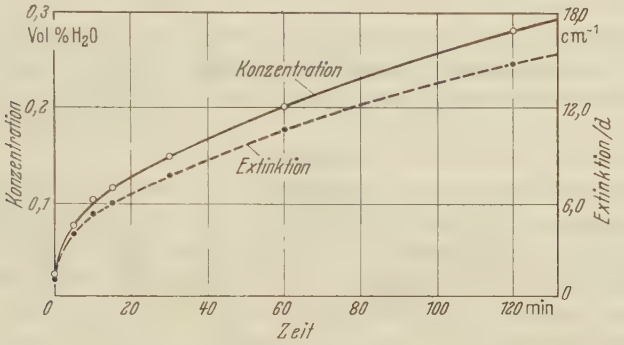


Abb. 14. Zeitliche Wasseraufnahme des Acetons

nommen, deren Ergebnisse in Abb. 14 dargestellt sind. Wie ersichtlich, hat sich der Wassergehalt bereits nach 5 min von 0,02 auf 0,07 Vol-% erhöht und hat nach 2 Std einen Wert von 0,28 Vol-% erreicht. Dieses Ansteigen des Wassergehaltes ist allerdings nicht nur auf die hygroskopischen Eigenschaften des Acetons zurückzuführen, sondern sicherlich auch durch Verdampfen merklicher Acetonmengen mitbedingt.

6. Beobachtete Frequenzverschiebungen und Intensitätsänderungen der Wasserbanden

Eine geradlinige Abhängigkeit der Extinktion vom Wassergehalt — im Sinne des Lambert-Beerschen Gesetzes — ist, wie aus den Abb. 11 und 13 hervorgeht, jeweils nur in beschränktem Konzentrationsbereich gegeben. Der geradlinige Bereich ist am größten für Methanol, Äthanol und Aceton und erstreckt sich für die Deformations- und Kombinationsschwingung bis etwa 5 Vol-%.

Die Formen der Wasserbanden sind mit Ausnahme der OH-Valenzschwingung in den untersuchten Alkoholen und Ketonen sehr ähnlich. Bei der OH-Valenzschwingung können in dem Fall, daß die Spektren in Kompensation aufgenommen werden, bei Wassergehalten über 1 Vol-% beiderseitige Nebenbanden beobachtet werden. Im übrigen zeigt die OH-Valenzschwingung des Wassers in Ketonen, wie aus Abb. 8c (S. 250) ersichtlich, die bereits erwähnte Aufspaltung in die symmetrische und antisymmetrische Schwingungsform, die in alkoholischer Lösung nicht zu beobachten ist. Außerdem ist in den alkoholischen Lösungen noch eine breite konzentrationsabhängige Bande mit Maximum zwischen 3220 und 3180 cm^{-1} festzustellen, deren Zuordnung auf Grund des vorliegenden Beobachtungsmaterials allerdings noch nicht möglich ist.

Die Frequenzlage der für die Wasserbestimmungen benutzten Wasserbanden erweist sich, wie aus Tab. 3 (S. 256) hervorgeht, je nach Art der Bande mehr oder weniger abhängig von den verwendeten Lösungsmitteln, wie bereits Greinacher, Lüttke u. Mecke[5] bei Benutzung anderer Lösungsmittel von verschieden polarem Charakter festgestellt haben*.

In Tab. 5 sind die Verschiebungen der spektralen Lagen der Valenz- und der Deformationsschwingung des Wassers in den benutzten Alkoholen und Ketonen gegenüber der Bandenlage des dampfförmigen

Tabelle 5

Lösungsmittel	Valenzschwingung $\Delta\nu'$ (cm^{-1})		Deformationsschwingung $\Delta\nu'$ (cm^{-1})
	$\nu'_\sigma - \nu'_\pi$	$\nu'^{**}_{\text{Gas}} - \nu'_{\text{Lösung}}$	$\nu'_{\text{Gas}} - \nu'_{\text{Lösung}}$
Aceton	68 (73)*	122 (127)*	—
Butanon	66	123	—
Methanol	—	94	−56
Äthanol	—	110	−55
1-Propanol	—	145	−53
2-Propanol	—	157	−50
1-Butanol	—	159	−46
2-Methyl-1-Propanol	—	—	−47

* Werte von Greinacher, Lüttke u. Mecke[5].

** Die spektrale Lage der Wasserdampf-OH-Valenzbande wurde zu: $\nu'_\pi = 3648$ cm^{-1} $\nu'_\sigma = 3753$ cm^{-1} bestimmt.

Wassers zusammengestellt. Für die Ketone, bei denen die Aufspaltung in die symmetrische und antisymmetrische OH-Valenzschwingung zu beobachten ist, sind die Wellenzahlabstände beider Bandenmaxima angegeben.

Aus den Zahlenwerten geht hervor, daß die entsprechende Frequenzverschiebung der OH-Valenzschwingung des Wassers zu den höheren Alkoholen hin zunimmt. Diese Feststellung, die im übrigen die früheren Beobachtungen von Williams, Gratica u. Gordy[18] über die spektrale Lage dieser Wasserbande — bei Wassergehalten von 5% — in Methanol bei 3610 cm^{-1} und 1-Propanol bei 3584 cm^{-1} qualitativ bestätigt, läßt zu höheren Alkoholen hin auf eine Zunahme der zwischenmolekularen Wechselwirkungen der Wassermoleküle mit den Alkoholmolekülen schließen. Wie aus den Tab. 3 u. 4 hervorgeht, ist diese zunehmende Frequenzverschiebung auch mit einer entsprechenden Zunahme der Intensität d. h. sowohl des dekadischen Extinktionskoeffizienten der Bandenmaxima als auch des integralen Extinktionskoeffizienten verknüpft,

* Anmerkung: Für andere Wasserstoffbrückenbildner kommen Josien u. Fuson[6], Tuomikoski[16] und Francis[4] zu ähnlichen Ergebnissen.

wobei der hohe Wert des 2-Propanols auffällt. Noch höhere Maximalextinktionen ergeben sich in Aceton, während in Butanon ein niedriger Extinktionswert gefunden wird.

Im Gegensatz zu diesen Frequenzverschiebungen und Intensitätsänderungen der OH-Valenzschwingung ist bei der Deformationsschwingung des Wassers zu höheren Alkoholen hin eine nur geringfügige Frequenzverschiebung zu kleineren Wellenlängen zu beobachten, die mit einem geringen Abfall der entsprechenden Intensitätswerte verbunden ist. Dieses gegensätzliche Verhalten der Lösungsmitteleinflüsse auf die OH-Valenz- und OH-Deformationsschwingung haben auch Greinacher, Lüttke u. Mecke[5] in ihren oben erwähnten Untersuchungen festgestellt.

Die Intensitätsverhältnisse der Kombinationsschwingung des Wassers zeigen in den verschiedenen Alkoholen bemerkenswert geringfügige Unterschiede; die von uns erhaltenen Werte für die Extinktionskoeffizienten stimmen nahezu mit dem von Suhrmann u. Klein[13] für reines Wasser ermittelten Wert von 53,8 cm^{-1} überein. Die Maximalextinktion in den Ketonen ist dagegen wesentlich erhöht.

Zusammenfassung

Mittels eines selbstregistrierenden Infrarotspektralphotometers wurden Untersuchungen über die infrarotspektrographische Erfassung kleiner Wassergehalte in aliphatischen Alkoholen wie Methanol, Äthanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1 Butanol und 2-Methyl-1-Propanol sowie in Aceton und Butanon durchgeführt. Die Absorptionsmessungen im Spektralbereich der Valenz-, der Deformations- und der Kombinationsschwingung des Wassers ergaben, daß es mittels dieser Banden möglich ist, Wassergehalte dieser aliphatischen Lösungsmittel zwischen 0,1 bis 10 Vol-% relativ schnell und einfach nachzuweisen und quantitativ zu bestimmen, über 1 Vol-% insbesondere mittels der Kombinationsschwingung — zwischen 5160 und 5180 cm^{-1} — durch direkte Absorptionsmessungen, unter 1 Vol-% im wesentlichen durch Benutzung des Kompensationsverfahrens. Das Lambert-Beersche Gesetz ist nur in relativ niedrigen Konzentrationsbereichen gültig, deren Größe je nach der benutzten Wasserbande und je nach Art des Alkohols oder Ketons verschieden ist und in günstigen Fällen bis zu Wassergehalten von etwa 5% reicht. Nur in diesen Bereichen ist also der Wassergehalt unmittelbar rechnerisch zu bestimmen. Die entsprechenden maximalen und integralen Extinktionskoeffizienten, die allerdings mit der bei solchen Infrarotmessungen meist vorhandenen Apparateabhängigkeit behaftet sind, wurden ermittelt. Als Folge zwischenmolekularer Wechselwirkungen zwischen Wasser- und Alkohol- bzw. Ketonmolekülen wurden Frequenzverschiebungen und zum Teil erhebliche Intensitätsunterschiede der Wasserbanden in den untersuchten aliphatischen Lösungsmitteln festgestellt.

Literatur

[1] Benning, A. F., A. A. Ebert and C. F. Irwin: Ind. Engng. Chem. **19**, 867 (1947). — de Maine, P. A. D.: J. chem. Physics **26**, 1043 (1957). — [2] Dietrich, K. R. u. C. Conrad: Z. angew. Chem. **44**, 532 (1931); vgl. diese Z. **89**, 236 (1932). — [3] Fischer, K.: Angew. Chem. **48**, 394 (1935); vgl. diese Z. **105**, 287 (1936). — [4] Francis, S. A.: J. chem. Physics **19**, 505 (1951). — [5] Greinacher, E., W. Lüttke u. R. Mecke: Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59**, 23 (1955). — [6] Josien, M. L., and N. Fuson: J. chem. Physics **22**, 1169 (1954). — [7] Krimm, S., C. Y. Liang u. G. B. B. M. Sutherland: J. chem. Physics **25**, 778 (1956). — [8] Martin, A. E.: Trans. Faraday Soc. **47**, 1182 (1951). — [9] Mecke, R., u. F. Oswald: Spectrochim. Acta **4**, 348 (1951). — [10] Robinson, D. Z.: Analyt. Chemistry **23**, 273 (1951); vgl. diese Z. **136**, 354 (1952). — [11] Schütz, F., u. W. Klauditz: Z. angew. Chem. **44**, 42 (1931); vgl. diese Z. **91**, 215 (1933). — [12] Stockhardt, J. S., u. C. M. Hull: Ind. Engng. Chem. **23**, 1438 (1931). — [13] Suhrmann, R., u. P. Klein: Z. physik. Chem. B **50**, 23 (1941). — [14] van Thiel, M., E. D. Becker u. G. C. Pimentel: J. chem. Physics **27**, 95 (1957). — Fox, I. J., u. A. E. Martin: Proc. Roy. Soc. London A **162**, 419 (1937). — Flett, M. St. C.: J. chem. Soc. (London) **1948**, 1441. — [15] Thompson, H. W.: J. chem. Soc. (London) **1948**, 328. — Colthup, N. B.: J. opt. Soc. America **40**, 397 (1950). — [16] Tuomikoski, P.: J. chem. Physics **20**, 1054 (1952). — [17] Weissberger, A., u. E. S. Proskauer: Organic Solvents, 2nd Edit., Intersci. Publ. New York—London 1955. a) S. 340, b) S. 380. — [18] Williams, D., T. Gratica u. W. Gordy: J. physic. Chem. **41**, 645 (1937). — Gaspart, R.: Physica V, 115 (1938). — Plyler, E., u. W. W. Sleator: Physic. Rev. **37**, 1439 (1931). — Fox, J. J., u. A. E. Martin: Proc. Roy. Soc. London A **174**, 234 (1940). — Buswell, A. M., u. W. H. Rodebush: J. chem. Physics **6**, 61 (1938). — [19] Zeiss, H. H., u. M. Tsutusi: J. Amer. chem. Soc. **75**, 897 (1953).

Dr. E. Wiegel und Dr. H. H. Kirchner, Physikalisch-technische Bundesanstalt, Referat S, Braunschweig, Bundesallee 100

Faculty of Science, Cairo University, Giza, Egypt (U.A.R.)

Back Titration with Mercuric Nitrate in Alkaline Medium

Estimation of Small Amounts of Chromium(III) and Analysis of its Binary Mixtures with some other Metals

By

H. Khalifa and **M. M. Khater**

With 1 Figure in the Text

(Received July 13, 1960)

The disodium salt of ethylenediaminetetracetic acid (EDTA) among a number of chelating agents has proved to be a suitable reagent for chelating a great number of metals, with the development of fairly stable metal versenates. Recently Khalifa and coworkers[5] adopted a method which makes use of mercuric nitrate as a back titrant for excess EDTA in the presence of a given metal versenate using the silver amal-

gam as indicator electrode for detecting the equivalence point. This method was applied for the accurate determination of fifteen metal ions involving di-, tri-, and tetravalent cations. The present work is undertaken to ascertain the feasibility of applying the same method for the quantitative estimation of chromium.

The increasing use of chromium in a variety of alloys of technical importance, and its major use in electroplating, have created renewed interest in methods for its determination. It is a common constituent of chrome steels forming 0.5 to 25% of their different types.

The present method has several advantages over the recent method which makes use of excess EDTA and back titration of the excess with a manganous solution[7], namely the potentiometric determination of the excess EDTA in the former with mercuric nitrate which is more accurate than its determination volumetrically in the latter in the presence of eriochrome black T, the color of the solution at the end-point being unstable, the development of the violet colored chromium complex without the necessity of adjusting the p_H with glacial acetic acid, the ease with which the results are reproduced and the use of comparatively less reagents. By its aid amounts of chromium in the order of 50 micro- to 15 milligrams were determined with fair accuracy.

Experimental

Compounds. All the materials used in this investigation were of the highest possible purity. These involved chromic nitrate $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (M W 400.18, Carlo Erba Milano Prodicti Chimici per uso scientifico), sodium peroxide, potassium iodide, starch, sodium thiosulphate, ferrous ammonium sulphate, potassium permanganate, ascorbic acid, eriochrome black T, manganous sulphate, ammonium hydroxide, nitrate of ammonium, thorium, and copper II, bismuth metal, pyrocatechol violet and Fast Grey R.A.

Solutions. The chromium nitrate solution. The calculated amount corresponding to 0.075 M chromium (30.0134 grams per liter) was dissolved into the appropriate volume of water and the solution was made 0.1 M in respect of nitric acid. Three methods were used in the standardisation of this solution and all gave concordant results, and a mean molarity of 0.07202 which was taken as a basis for preparing 0.04, 0.02 and 0.01 M chromium solutions by simple dilution.

The mercuric nitrate solution was prepared and standardized as previously mentioned. The molarities used ranged from 0.02 to 0.05 keeping the solutions in all cases about 0.05 molar in respect of nitric acid.

The EDTA solutions 0.01 to 0.04 M solutions were prepared by dissolving the calculated amounts in the suitable volumes of water. They were standardized against standard lead or magnesium solutions.

The buffer solutions. These were prepared and standardized as described before. They involved buffer solutions of p_H values ranging from 8.5 to 10.5.

The manganese solution. 0.04 M solution was prepared from $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ (p. a.) and standardized by the methods recommended by Flaschka[1] and by Khalifa[4].

The solutions of decinormal thiosulphate, permanganate, dichromate and ferrous ammonium sulphate were prepared in the usual way and standardized according to well known procedures.

The thorium solution. 0.0251 M solution was prepared from a pure nitrate sample as previously mentioned[3], and standardized against a standard EDTA solution.

The bismuth solution. 0.04 M solution was prepared from the pure metal as recommended by Khalifa[6], and standardized against a standard EDTA solution.

The cupric solution. 0.0407 M solution was prepared from a pure copper nitrate sample and standardized against a standard thiosulphate solution.

The potassium iodide solution. 0.02 M solution was prepared from the analar product and standardized against a standard mercuric nitrate solution potentiometrically using the silver amalgam as indicator electrode for detecting the equivalence point[2].

Equipment. The titration device is essentially similar to that applied for estimation of thorium[3].

Procedures. The back titration procedure involved transferring a suitable volume of standardized EDTA solution into the titration vessel, followed by 40 ml of the buffer solution and titrating the mechanically stirred mixture against mercuric nitrate solution. The equivalence point was followed potentiometrically and recorded. Another titration was carried out in the same manner by transferring into the titration vessel the same volume of EDTA solution plus a known volume of the chromium solution and heating the mixture to boiling and keeping it boiling for at least 15 minutes, when the beautiful violet color of the chromium(III) versenate is completely developed. To the moderately hot solution is then added 40 ml of the same buffer solution. The excess EDTA is titrated and the difference between the end points of the two titrations is the volume of mercuric nitrate solution equivalent to the EDTA solution which has been chelated with chromium.

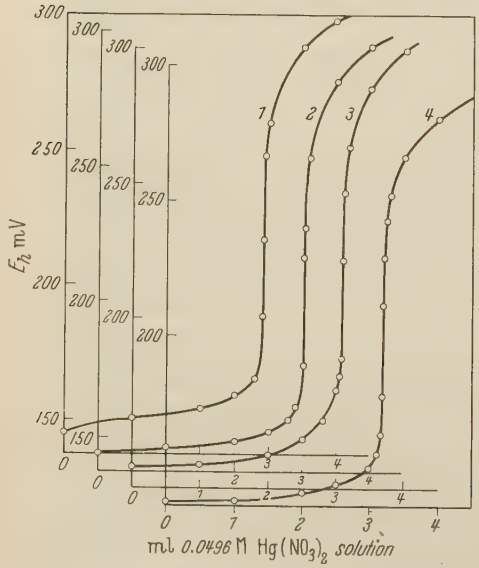


Fig. 1. *Estimation of Chromium(III) by the Back Titration Procedure. 1* 0.75 ml 0.0720 M Cr^{III} + 5 ml 0.04 M EDTA · 0.0496 M Hg^{II} solutions. *2* 1.25 ml 0.0720 M Cr^{III} + 6 ml 0.04 M EDTA · 0.0496 M Hg^{II} solutions. *3* 1.75 ml 0.0720 M Cr^{III} + 7 ml 0.04 M EDTA · 0.0496 M Hg^{II} solutions. *4* 2.25 ml 0.0720 M Cr^{III} + 8 ml 0.04 M EDTA · 0.0496 M Hg^{II} solutions

The procedures applied for the standardization of the chromium solution involved the oxidation of Cr^{III} to Cr^{VI} with sodium peroxide, converting with acid the resulting CrO_4^{2-} to the $Cr_2O_7^{2-}$ ion, and then applying the iodine method, the back titration of excess ferrous with permanganate or the potentiometric titration of the $Cr_2O_7^{2-}$ ion with a standard ferrous solution.

The procedures applied for analysis of binary mixtures will be given later.

Results

In Table 1 are listed some of the results obtained by using 0.0720 M Cr, 0.040 M EDTA and 0.0496 M Hg solutions. Other results obtained under the same conditions are represented graphically in Fig. 1.

In Table 2 are recorded the results obtained by carrying out four sets of measurements at three p_H values using 0.072 M Cr^{III}, 0.04 M EDTA and 0.05 M Hg^{II}; 0.04 M Cr^{III}, 0.04 M EDTA and 0.04 M Hg^{II}; 0.02 M Cr^{III}, 0.02 M EDTA and 0.02 M Hg^{II}; and 0.01 M Cr^{III}, 0.01 M EDTA and 0.01 M Hg^{II} solutions.

Table 1

Volume Cr^{III} ml	0.5	1.5	2.5	3.5	4
M Cr^{III} found	0.0723	0.0720	0.0719	0.0719	0.0716
mv/0.1/ml Hg^{II}	88	82	80	80	80

Table 2

	p_H 8.5			
Cr taken mg	14.98	7.49	4.16	2.08
Cr found mg	14.96	7.42	4.15	2.07
Δ mg Cr	− 0.02	− 0.07	− 0.01	− 0.01
mv per 0.1 ml	79	73	72	71
Cr taken mg	1.04	0.520	0.130	0.050
Cr found mg	1.04	0.520	0.133	0.051
Δ mg Cr	0.00	0.000	+ 0.003	+ 0.001
mv per 0.1 ml	65	59	71	62
	p_H 9.5			
Cr taken mg	14.98	7.49	4.16	2.08
Cr found mg	14.89	7.44	4.15	2.10
Δ mg Cr	− 0.09	− 0.05	− 0.01	+ 0.02
mv per 0.1 ml	80	82	78	87
Cr taken mg	1.04	0.520	0.130	0.050
Cr found mg	1.04	0.530	0.132	0.051
Δ mg Cr	0.00	+ 0.010	+ 0.002	+ 0.001
mv per 0.1 ml	68	62	69	66
	p_H 10.5			
Cr taken mg	14.78	7.49	4.16	2.08
Cr found mg	14.97	7.51	4.19	2.09
Δ mg Cr	− 0.01	+ 0.02	+ 0.03	+ 0.01
mv per 0.1 ml	77	70	73	79
Cr taken mg	1.04	0.520	0.130	0.050
Cr found mg	1.04	0.520	0.130	0.050
Δ mg Cr	0.00	0.000	0.000	0.000
mv per 0.1 ml	61	62	56	52

These data indicate that it is possible by the present method to determine amounts of chromium(III) in the order of 50 micro- to 15 milligrams with fair accuracy.

Analysis of Binary Mixtures of Chromium and Thorium, Bismuth, Mercury(II) or Copper

The formation of chromium versenate only after boiling its constituents led to the conclusion that many metal ions can be determined in presence of chromium, if the back titration of excess EDTA solution is carried out

in the cold and that the total amount of chromium and any of these metal ions can be estimated if the back titration is carried out after boiling the mixture with exess EDTA solution. On applying such a procedure we were confronted by the precipitation of chromic hydroxide just on addition of the ammonium nitrate-ammonium hydroxide buffer solution of any p_H value between 8 and 11 even in the presence of tartrate ions. In the case of trivalent chromium and manganous ions we were able to estimate accurately the total amount of the mixture, but on back titrating the excess EDTA solution in the presence of chromic hydroxide, a result of 0.057 M instead of 0.052 M Mn^{II} was obtained. When the mixture was boiled with the buffer solution in order to insure complete precipitation of chromium and then excess EDTA solution was added,

Table 3. *Analysis of 0.040 M Cr^{III} plus 0.0251 M Th, 0.0407 M Cu^{II}, 0.020 M Hg^{II} or 0.04 M Bi Solutions*

Volume ml		Cr taken mg	Cr found mg	Metal taken mg	Metal found mg
1	Cr + 3 Th	2.08	2.09	17.48	17.54
1.5	Cr + 2 Th	3.12	3.14	11.65	11.65
3	Cr + 1 Th	6.24	6.28	5.83	5.85
3	Cr + 3 Th	6.24	6.28	17.48	17.54
1	Cr + 3 Cu	2.08	2.08	7.76	7.76
2	Cr + 2 Cu	4.16	4.18	5.17	5.17
2	Cr + 1 Cu	4.16	4.20	2.59	5.59
3	Cr + 3 Cu	6.24	6.19	7.76	7.76
1	Cr + 2 Hg	2.08	2.08	8.02	8.06
2	Cr + 2 Hg	4.16	4.16	8.02	7.98
2	Cr + 3 Hg	4.16	4.16	12.03	11.92
3	Cr + 3 Hg	6.24	6.22	12.03	12.03
4	Cr + 0.5 Bi	8.32	8.32	4.18	4.18
2	Cr + 1 Bi	6.24	6.26	8.36	8.36
2.5	Cr + 1.5 Bi	5.20	5.22	12.54	12.54
2	Cr + 2 Bi	4.16	4.19	16.72	16.72

the back titration, gave a value of 0.044 M Mn^{II}. The same behaviour was observed in the case of chromium plus zinc. We could overcome this difficulty by selecting metal ions which can be determined volumetrically in the presence of chromium. Thus thorium was easily estimated with EDTA using pyrocatechol violet as indicator, bismuth was estimated with EDTA making use of its yellow complex with potassium iodide[7], and copper was estimated by the iodine—thiosulphate procedure. Mercury was determined potentiometrically with potassium iodide[2], and in all cases the total amount of the mixture was estimated by back titration after boiling with excess EDTA and addition of the buffer solution. Results of such an analysis are given in Table 3.

These data are confirmatory and self-explanatory. The end points are attended with reasonable jumps amounting in the average to 80 mv per

0.1 ml of mercuric nitrate or 180 mv per 0.1 ml of potassium iodide solution. It is to be mentioned that the addition of ammoniacal buffer solutions to the violet colored chromic versenate complex CrY^- is attended by a color change from violet to bluish violet or to distinct blue, according to whether the p_H value of the added buffer is low (~ 8) or high (~ 11), respectively. This color change is attributed to the influence of the free OH^- ions on shifting the equilibrium

$$CrY^- + OH^- \rightleftharpoons Cr(OH)Y^{2-}$$

towards the formation of the blue colored hydroxy complex compound $Cr(OH)Y^{2-}$.

Summary

A rapid, reliable and accurate method for the determination of trivalent chromium, based on back titrating excess EDTA solutions in the presence of chromium versenate, with mercuric nitrate in alkaline media is given. By its aid amounts of chromium in the order of 50 micro- to 15 milligrams can be determined with fair accuracy. The method is applied for analysis of binary mixtures of chromium with thorium, copper(II), bismuth or mercury(II).

References

[1] Flaschka, H.: Chemist-Analyst **42**, 56 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **143**, 217 (1954). — [2] Khalifa, H.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 421 (1960). — [3] Khalifa, H.: Z. analyt. Chem. **161**, 401 (1958). — [4] Khalifa, H.: Z. analyt. Chem. **163**, 82 (1958). — [5] Khalifa, H., R. Patzak and G. Doppler: Z. analyt. Chem. **161**, 264 (1958). — [6] Khalifa, H., and A. Soliman: Z. analyt. Chem. **169**, 109 (1959). — [7] Welcher, F. J.: The Analytical uses of Ethylene Diamine Tetracetic Acid. D. van Nostrand Co. Inc. Toronto-New York-London, 1957, p. 205, 248.

Prof. Assist. Dr. H. Khalifa, Faculty of Science, Cairo University, Giza, Egypt (U.A.R.)

Laboratorio da Produção Mineral, Ministerio da Agricultura Rio de Janeiro

Nachweise von o-Chinonen und Guanidincarbonat in der Tüpfelanalyse durch Pyrosynthese

Von

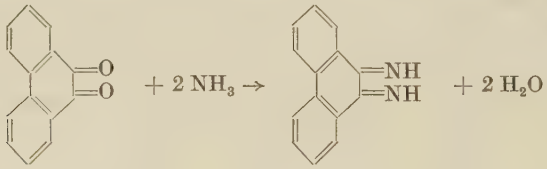
F. Feigl und **D. Goldstein**

(Eingegangen am 22. August 1960)

Hydrolytische Spaltungen von organischen Verbindungen können durch Erhitzen mit wasserabspaltenden anorganischen oder organischen Verbindungen, wie Hydraten von Mangan- und Zinksulfat (130—200° C), kristallwasserhaltiger Oxalsäure (110—150° C), Bernsteinsäure oder Phthalsäure (220—250° C) herbeigeführt werden[1]. Da die für derartige

pyrolytische Hydrolysen (Pyrohydrolysen) erforderliche Abgabe und Aufnahme von Wasser bei Temperaturen weit oberhalb von 100° C erfolgt, kann man zu Hydrolysen gelangen, die auf nassem Wege nicht eintreten. Ein Gegenstück zur Pyrohydrolyse ist die Pyroammonolyse, bei der aus Harnstoff, Biuret oder Guanidincarbonat bei 180° C abgespaltenes Ammoniak wirksam ist; auch hierbei können Umsetzungen erzwungen werden, die mit wäßrigem oder alkoholischem Ammoniak oder mit von Ammoniumcarbonat bei trockenem Erhitzen (110° C) abgegebenem gasförmigem Ammoniak nicht eintreten. Pyrolytische Hydrolysen und Ammonolysen sind analytisch verwertbar, wenn flüchtige Verbindungen entstehen, die in der Gasphase mit geeigneten Reagenspapieren empfindlich nachweisbar sind. Hiervon ist in der Tüpfelanalyse zum Nachweis von funktionellen Gruppen in organischen Verbindungen, sowie zur Vorprüfung auf H_2O- oder NH_3-abspaltende Verbindungen weitgehend Gebrauch gemacht worden[2]. Neuerdings wurde festgestellt, daß Dämpfe von Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff beim Erhitzen mit hydratischem Mangansulfat oder mit Guanidincarbonat einer pyrolytischen Hydrolyse bzw. Ammonolyse unterliegen und durch den dabei abgespaltenen Chlorwasserstoff bzw. Cyanwasserstoff nachgewiesen werden können[3].

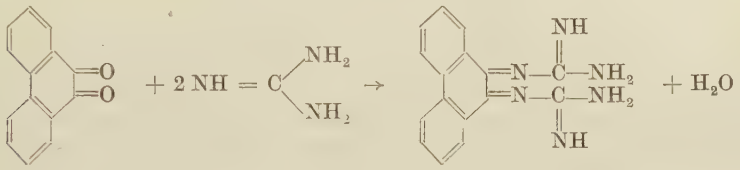
Der schnelle Eintritt von pyrolytischen Hydrolysen und Ammonolysen ist nicht nur von analytischem Interesse, sondern verweist auch auf eine etwaige Anwendung für organisch-präparative Zwecke. Wir haben deshalb versucht, durch die pyroammonolytische Umsetzung



zu dem bisher in reiner Form noch nicht isolierten Diimid des Phenanthrenchinons[5] zu gelangen.

Im Falle des Eintrittes obiger Umsetzung war im Einklang mit anderen Pyroammonolysen zu erwarten, daß sich Gemische von Phenanthrenchinon mit Harnstoff, Biuret oder Guanidincarbonat beim Erhitzen auf 180° C gleichartig verhalten. Dies ist nicht der Fall, denn es entsteht lediglich mit Guanidincarbonat fast momentan ein blauviolettes Produkt, was gegen die Bildung eines Diimids spricht, von dem keine so intensive Farbigkeit zu erwarten ist. Offenbar reagiert Guanidincarbonat nicht durch das thermisch abgespaltene Ammoniak sondern auf andere Weise mit Phenanthrenchinon. Naheliegend erschien eine Kondensation unter Beteiligung der in den Reaktionspartnern enthaltenen CO- und NH_2-Gruppen. Bei Durchsicht der diesbezüglichen Literatur wurden in einer

Arbeit von WENSE[6] über Verbindungen des Guanidins mit Diketonen folgende Angaben gefunden, die eine Aufklärung des Chemismus der Farbreaktion ermöglicht haben: Bei Erwärmung von 1 Mol Phenanthrenchinon (alkoholische Lösung) und 2 Mol Guanidincarbonat (wäßrige Lösung) unter Rückflußkühlung kommt es bei genügender Konzentration zur Abscheidung eines gelben Produktes. Dieses bildet nach Umkristallisieren aus heißem Wasser hellgelbe Kristalle, die durch Waschen mit Äther farblos werden und beim Erhitzen auf etwa 200° C eine violette Farbe annehmen. Die farblose Verbindung ist nach den Analysendaten des entsprechenden Chlorhydrates Diguanylphenanthrenchinon(I), das gemäß

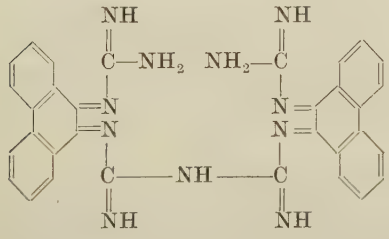


I

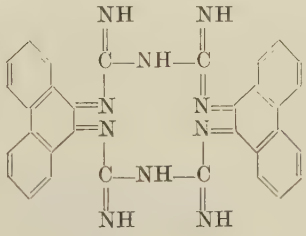
entsteht. Die aus I bei trockenem Erhitzen gebildete farbige Verbindung ist von WENSE nicht weiter untersucht worden.

Es ist anzunehmen, daß bei Sinterung von Phenanthrenchinon mit Guanidincarbonat zunächst Diguanylphenanthrenchinon und aus diesem durch eine pyrolytische Reaktion die blauviolette Verbindung entsteht. Da bekanntlich Guanidin und dessen Derivate mit einer intakten NH_2-Gruppe bei trockener Erhitzung Ammoniak abspalten, wobei Biguanidin bzw. dessen Derivate hinterbleiben, so durfte ein analoges Verhalten auch von Diguanylphenanthrenchinon erwartet werden. Eine diesbezügliche Prüfung ergab, daß I im Temperaturbereich 140—180° C zugleich mit dem Übergang in die farbige Verbindung reichliche Mengen Ammoniak abgibt; das blauviolette Produkt ist unlöslich in Benzol oder Chloroform und sehr gut löslich in Alkohol oder Äther mit rotvioletter Farbe.

Durch Abspaltung von Ammoniak beim Erhitzen von Diguanylphenanthrenchinon können die Verbindungen II und III entstehen,



II



III

deren Farbigkeit durch die darin enthaltenen Ketten von konjugierten Doppelbindungen verständlich wäre.

Eine Unterscheidung zwischen II und III ist durch Elementaranalyse möglich. Es wurden daher einige Centigramme des nach der Vorschrift von Wense hergestellten Diguanylphenanthrenchinons in einer Mikroeprouvette unter zeitweiligem Verreiben mit einem Glasstab etwa 1 Std auf 180° C (Glycerinbad) belassen. Von dem hierbei gebildeten stahlblauen Produkt wurde eine Elementaranalyse gemacht. Die erhaltenen Werte waren:

berechnet für $C_{32}H_{25}N_{11} \cdot 3{,}5\,H_2O$	
C 61,90%	C 61,34%
H 5,38%	H 5,11%
N 23,95%	N 24,60%

Die Analysendaten sprechen für die Bildung der Verbindung II, die als Kondensationsprodukt von zwei Molekülen Phenanthrenchinon mit zwei Molekülen Guanidin und einem Molekül Biguanidin aufzufassen ist.

Das blaue Produkt, das bei der trockenen Erhitzung von Guanidincarbonat mit Phenanthrenchinon entsteht, wurde auf folgende Weise isoliert: Die Mischung von 1 Mol Guanidincarbonat und 2 Mol Phenanthrenchinon wurde 2 Std im Glycerinbad auf 200° C erhitzt, und das gepulverte Reaktionsgemisch zunächst mit Benzol, dann mit Chloroform erschöpfend extrahiert. Die Elementaranalyse des aus Alkohol umkristallisierten Rückstandes ergab folgende Werte:

berechnet für $C_{32}H_{25}N_{11} \cdot 6\,H_2O$	
C 57,7%	C 57,23%
H 5,3%	H 5,51%
N 23,0%	N 22,95%

Die Analysenwerte zeigen, daß beide Produkte bis auf einen verschiedenen Wassergehalt (bedingt durch die verschiedene Isolierung) identisch sind.

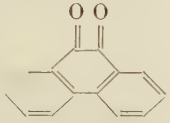
Die schnelle Bildung der im festen und gelösten Zustand tieffarbigen Verbindung II durch Sinterung der Komponenten ermöglicht sowohl den tüpfelanalytischen Nachweis von Phenanthrenchinon und Guanidincarbonat, als auch den Nachweis von Verbindungen, die in Guanidincarbonat überführbar sind. Wie zu erwarten war, ist die Farbreaktion nicht auf Phenanthrenchinon beschränkt, sondern es verhalten sich andere o-Chinone analog.

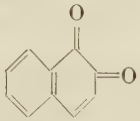
I. Nachweis von o-Chinonen

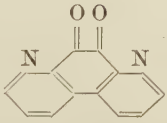
Arbeitsweise. In einer Mikroeprouvette wird eine kleine Menge der festen Probe oder 1 Tr. der Lösung in Alkohol, Äther, Benzol oder Glycerin mit einigen Milligrammen Guanidincarbonat vereinigt und (allenfalls nach Verdampfung des Lösungsmittels)

im Glycerinbad auf 180° C erwärmt. Der positive Ausfall des Nachweises ist an der schnellen Bildung eines farbigen, in Alkohol löslichen Produktes zu erkennen.

Es wurden nachgewiesen:

1,5 μg Phenanthrenchinon  blau,

10 μg 1,2-Naphthochinon  schwarz,

5 μg 4,7-Phenanthrolin-5,6-chinon gelöst in Glycerin  rot.

Die zuletzt angeführte Verbindung ist unter den Namen „Entobex-Ciba" ein neues Heilmittel gegen Amöben- und Bakterienkrankheiten.

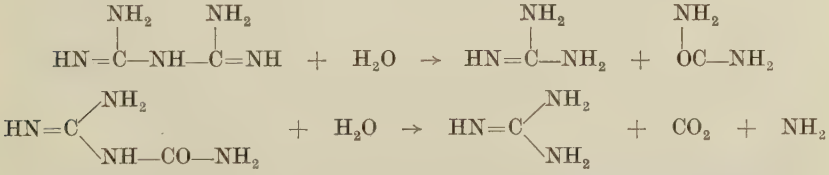
II. Nachweis von Guanidincarbonat

Arbeitsweise. Der Nachweis geschieht wie unter I beschrieben unter Verwendung eines Tropfens der wäßrigen Probelösung und eines Tropfens einer 0,1%igen Lösung von Phenanthrenchinon in Benzol.

Erfassungsgrenze: 5 μg Guanidincarbonat.

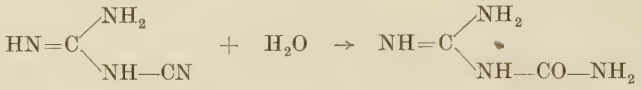
Von Salzen des Guanidins verhält sich das Acetat wie das Carbonat. Mit dem Chlorid, Nitrat oder Sulfat tritt die Farbreaktion nicht ein, oder ihr Ausfall ist sehr schwach. Zum allgemeinen Nachweis von Salzen des Guanidins (Rhodanid bildet eine Ausnahme[4]) ist daher eine vorherige Überführung in das Carbonat erforderlich, die durch Abdampfen eines Tropfens der Probelösung mit einigen Milligrammen Natriumcarbonat bewirkt werden kann.

Durch Erwärmung mit Sodalösung können Biguanidin und Dicyandiamidin (Guanilharnstoff) unter Bildung von Guanidin hydrolytisch gespalten werden:



Obige Umsetzungen und die daranschließende Sinterung mit Phenanthrenchinon können in der Arbeitsweise der Tüpfelanalyse durchgeführt werden, wodurch 12,5 μg Biguanidin oder 25 μg Dicyandiamidin nachweisbar sind.

Dicyandiamid (Guanylcyanid), das bei der Behandlung mit Soda praktisch unverändert bleibt, kann leicht durch Abdampfen mit konz. Salzsäure in Dicyandiamidin übergeführt werden:



Schließt man an das Abdampfen mit Salzsäure die Behandlung mit Soda und Sinterung mit Phenanthrenchinon an, dann sind 25 μg Dicyandiamid nachweisbar.

Zusammenfassung

Es werden Mikronachweise von Phenanthrenchinon und Guanidincarbonat beschrieben, die darauf beruhen, daß beim Erhitzen eines Gemenges dieser Verbindungen ein blaues, in Alkohol oder Äther mit rotvioletter Farbe lösliches Kondensationsprodukt entsteht, dessen Zusammensetzung und Konstitution ermittelt wurden.

Analog wie Phenanthrenchinon bilden auch andere o-Chinone bei Sinterung mit Guanidincarbonat farbige Kondensationsprodukte.

Zum Nachweis von Salzen des Guanidins mit Mineralsäuren, sowie von Biguanidin und Dicyandiamidin ist vorherige Behandlung mit Natriumcarbonat erforderlich, wodurch Guanidin gebildet wird. Dicyandiamid kann dadurch nachgewiesen werden, daß man es durch Abdampfen mit Salzsäure zunächst in Dicyandiamidin überführt.

Sämtliche Nachweise sind in der Arbeitsweise der Tüpfelanalyse ausführbar.

Wir danken dem Conselho Nacional de Pesquisas in Rio de Janeiro für die materielle Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Dozent Dr. G. Kainz (Wien) sei für die Durchführung von Mikroelementaranalysen gedankt.

Literatur

[1] Feigl, F.: Angew. Chem. **70**, 166 (1958); vgl. diese Z. **168**, 215 (1959). — [2] Feigl, F.: Spot Tests in Organic Analysis, 6th Edit., Elsevier Amsterdam 1960. — [3] Feigl, F., D. Goldstein u. D. Haguenauer-Castro: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **79**, 531 (1960). — [4] Feigl, F., u. H. E. Feigl: Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 85; vgl. diese Z. **143**, 68 (1954). — [5] Sommaruga, v., E.: Mh. Chem. **1**, 154 (1880). — [6] Wense, W.: Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 762 (1886).

Prof. Dr. F. Feigl, Laboratorio da Produção Mineral, Ministerio da Agricultura, Rio de Janeiro (Brasilien)

Aus dem Bundesgesundheitsamt in Berlin, Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Forschungsstätte für allgemeine Hygiene und Gesundheitstechnik, Laboratorium für chemische Toxikologie

Zur Bestimmung geringer Ozonmengen in der Raumluft

Ergänzende Mitteilung

Von

G. A. Hunold und W. Pietrulla

(Eingegangen am 22. August 1960)

In einer früheren Veröffentlichung[4] haben wir anläßlich der Überprüfung einer Testpapier-Methode zur Ermittlung geringer Ozonkonzentrationen in der Raumluft aus den verschiedenen Kaliumjodidmethoden diejenige von Thorp[5] für Bestimmungen in der Größenordnung des MAK-Wertes*[1] — 0,1 ppm = 0,2 mg Ozon/m³ Luft — empfohlen und ergänzende Angaben zu ihrer zuverlässigen Durchführung in diesem Konzentrationsbereich gemacht. Später gelangte uns eine andere, für niedrige Konzentrationen geeignete Kaliumjodidmethode (Byers u. Saltzman[2]) zur Kenntnis, die auch bei neueren toxikologischen Untersuchungen zur Ermittlung der Reizschwelle des Ozons[3] Verwendung gefunden hat. Dies war der Anlaß, beide Methoden miteinander zu vergleichen.

Das Prinzip der Methode von Byers u. Saltzman, die für die Raumluftuntersuchung besonders geeignet erscheint, besteht wie bei Thorp darin, daß die ozonhaltige Raumluft bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit durch mit Kaliumjodidlösung gefüllte Waschflaschen gesaugt wird, wodurch eine äquivalente Menge Jod (1 Mol Jod auf 1 Mol Ozon) in Freiheit gesetzt wird. Das ausgeschiedene Jod wird durch Titration mit Natriumthiosulfatlösung gegen Jodstärkeindicator bestimmt. Byers u. Saltzman machen darüber hinaus auch Angaben zur photometrischen Bestimmung. Die Ozonkonzentration der Raumluft ergibt sich durch Berücksichtigung von Strömungsgeschwindigkeit und Durchströmungszeit.

Die vergleichende Gegenüberstellung beider Methoden erfolgte bei niedrigen Ozongehalten der Raumluft zwischen 0,06 und 0,6 mg/m³, die mittels elektrischer Ozonisatoren, vorwiegend aber durch einen Quarzbrenner teils in der früher beschriebenen Apparatur zur Erzeugung von Luftströmen mit geringen Ozongehalten, teils unter Zuhilfenahme einer Glaskammer von 1 m³ Rauminhalt hergestellt wurden.

* MAK = Maximale Arbeitsplatzkonzentration.

Da beide Methoden mit der gleichen Strömungsgeschwindigkeit der durchgesaugten Luft von 1 l/min arbeiten, konnte der Vergleich parallel durchgeführt werden, wodurch sich die Fehlermöglichkeiten verminderten. Andererseits bestehen einige Unterschiede zwischen beiden Methoden. Byers u. Saltzman arbeiten bei dem für die Raumluftanalyse am besten geeigneten zweiten ihrer Vorschläge mit einer nur 1%igen Kaliumjodidlösung in einem neutralen Phosphatpuffer (0,1 m KH_2PO_4—0,1 m Na_2HPO_4), während nach Thorp eine wesentlich konzentriertere Kaliumjodidlösung (2 n, etwa 33%[1]) eingesetzt wird, die mittels eines Ammoniumchlorid/Aluminiumchlorid-Puffers den p_H-Wert 4,4 erhält. Die Titration des ausgeschiedenen Jods erfolgt nach Thorp ohne weiteres Ansäuern in den Waschflaschen selbst mit 0,01 n Natriumthiosulfatlösung, bei Byers u. Saltzman nach Überspülung in ein Titrationsgefäß und Ansäuern mit Schwefelsäure mit 0,005 n Natriumthiosulfatlösung, in beiden Fällen aus einer Halbmikro- oder Mikrobürette.

Beide Kaliumjodidlösungen sind so empfindlich gegen Ozon, daß die Verwendung von Halbmikrowaschflaschen der von uns bereits vorgeschlagenen Art[4] ohne Glasfritteneinsatz ausreicht. Zur Sicherheit werden zwei dieser Waschflaschen hintereinander geschaltet.

Die hohe Kaliumjodidkonzentration der Thorpschen Lösung hat eine außerordentliche Lichtempfindlichkeit zur Folge, weshalb die Waschflaschen während der Bestimmung abgedunkelt werden müssen. Ferner bewirkt allein das längere Durchleiten von Luft eine Jodausscheidung, so daß bei der Ozonbestimmung stets der Blindwert ermittelt werden muß. Um diesen Wert parallel in der ozonhaltigen Raumluft bestimmen zu können, hatten wir die Vorschaltung eines mit Hopcalitmasse gefüllten Röhrchens, bei dessen Durchströmen Ozon zerstört wird, vorgeschlagen. Andererseits hatte es sich gezeigt, daß die hohe Kaliumjodidkonzentration bei der von Thorp vorgeschlagenen Pufferung zur Erzielung der erstrebten hohen Empfindlichkeit gegen Ozon wesentlich war.

Die niedrigere Kaliumjodidkonzentration der Absorptionslösung nach Byers u. Saltzman dagegen bewirkt eine viel geringere Lichtempfindlichkeit, so daß die Waschflaschen während der Bestimmung nicht abgedunkelt werden müssen. Ein weiterer Vorteil ist der geringere Verbrauch an Kaliumjodid zur Herstellung der Lösung. Ferner wurde bei den hier durchgeführten Versuchen kein Blindwert in dieser Lösung erhalten, so daß sich dessen Berücksichtigung in vielen Fällen erübrigen dürfte, womit eine weitere Vereinfachung gegeben ist. Auch erfolgt der Farbumschlag des Jodstärkeindicators beim Titrationsendpunkt von Reinblau nach Farblos schärfer als bei der Thorp-Methode, wo braune Zwischenfärbungen auftreten.

Die Tabelle enthält nach beiden Methoden bestimmte Werte bei verschiedenen Ozongehalten der Raumluft, wobei sich eine gute Übereinstimmung zeigt.

Zur Genauigkeit von Gasanalysen in dem hier interessierenden, sehr niedrigen Konzentrationsbereich ist zu sagen, daß es bei lufthygienischen Bestimmungen dieser Art — wie auch sonst bei der Spurensuche — vorwiegend auf die Empfindlichkeit der Bestimmungsmethode ankommt, während die Genauigkeitsforderung zurücktritt. Bei derartigen Messungen kann eine Fehlerbreite von $\pm 25\%$ als zulässig angesehen werden, in welchem Intervall die Ergebnisse reproduzierbar sein sollen.

Es waren stets längere Durchströmungszeiten erforderlich. Wenn man zur bequemen Titration das Jodäquivalent für etwa 0,030 mg Ozon erhalten will, ergibt sich bei einer Raumluftkonzentration an Ozon von 0,2 mg/m³ und einer Strömungsgeschwindigkeit von 1 l/min eine Durchströmungszeit von $2^1/_2$ Std.

Tabelle. *Ozonbestimmungen in Raumluft nach den Methoden von Thorp und von Byers-Saltzman.*
Strömungsgeschwindigkeit der durch die Waschflaschen geleiteten Luft: 1 l/min

Nr.	Ozongehalt der Raumluft bestimmt nach	
	a) Thorp mg/m³	b) Byers-Saltzman mg/m³
1	0,600	0,600
2	0,200	0,193
3	0,160	0,145
4	0,110	0,120
5	0,080	0,078
6	0,053	0,074
7	0,067	0,057

Der MAK-Wert für Ozon liegt mit 0,1 ppm = 0,2 mg/m³ innerhalb des überprüften Konzentrationsbereiches. Wegen ihrer größeren Einfachheit wird nunmehr die Methode nach Byers u. Saltzman für Ozonbestimmungen in der Größenordnung dieses arbeitshygienisch sehr wichtigen Wertes und darüber hinaus für toxikologische Untersuchungen anstelle der Methode nach Thorp empfohlen.

Abschließend sei mitgeteilt, daß sich die Zerstörung des Ozons, die zur Blindwertbestimmung bei der modifizierten Thorp-Methode notwendig ist, nicht nur mittels Durchleitens des ozonhaltigen Luftstromes durch Hopcalitmasse erzielen läßt, sondern auch durch Aktivkohle*. Offenbar handelt es sich in beiden Fällen um eine katalytische Zersetzung und nicht um eine adsorptive Bindung, da sich eine Desorption, auch bei Versuchen mit höheren Konzentrationen, nicht erhalten ließ.

Zusammenfassung

Nach einem experimentellen Vergleich wird für die Bestimmung geringer Ozongehalte in der Raumluft anstelle der Kaliumjodidmethode von Thorp diejenige nach Byers u. Saltzman empfohlen, die mit wesentlich geringerer Kaliumjodidkonzentration in neutralem Phosphatpuffer arbeitet. Dadurch ergibt sich trotz hoher Empfindlichkeit der Absorptionslösung eine merkliche Vereinfachung.

* Aktivkohle der Auergesellschaft AG., Berlin N 65.

Literatur

[1] *Bundesministerium für Arbeit und Sozialordnung, Bonn*: MAK-Werte 1958, zu beziehen durch Bundesinstitut für Arbeitsschutz, Koblenz, Casinostr. 48—54. — [2] Byers, D. H., u. B. E. Saltzman: Amer. ind. Hyg. Assoc. J. **19**, 251 (1958). — [3] Henschler, D., A. Stier, H. Beck u. W. Neumann: Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **17**, 547 (1960). — [4] Hunold, G. A., u. W. Pietrulla, diese Z. **165**, 20 (1959). — [5] Thorp, C. E.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **12**, 209 (1940).

Prof. Dr. G. A. Hunold und Dr. Ing. W. Pietrulla, Berlin-Dahlem, Unter den Eichen 82—84

Forschungsinstitut für anorganische Chemie, Ústí n. L., Tschechoslowakei

Stilbazo als metallochromer Indicator

Vorläufige Mitteilung

Von

J. Ditz

(Eingegangen am 9. September 1960)

Stilbazo R (Diammoniumsalz von Stilben-4,4′-bis-[(azo-1)-3,4-dihydroxy-benzol]-2,2′disulfosäure) wurde in die analytische Chemie durch Kuzněcov[8] für die Bestimmung von Aluminium eingeführt und in der Folgezeit auch von anderen Autoren für diese Bestimmung benutzt[1–4,7–10,13]. Weiter hat man Stilbazo zur Bestimmung von Wolfram[5], Indium[14], Gallium[14], Fluor[10] und Yttrium[12] vorgeschlagen.

Stilbazo hat die Eigenschaften eines acidobasischen Indicators. Sein Farbumschlag erfolgt von Gelb über Rotviolett und Rotorange nach Violett bis Blau. Eine weitere charakteristische Eigenschaft des Indicators ist seine Fähigkeit, farbige Komplexe mit mehreren Metallionen zu bilden. Diese Fähigkeit ist darauf zurückzuführen, daß im Molekül Hydroxylgruppen in Orthostellung vorhanden sind.

Nach Körbl u. Přibil[6], welche den Verbindungen mit OH-Gruppen in Orthostellung metallochrome Eigenschaften zuerkennen, sollte Stilbazo als metallochromer Indicator reagieren. Deshalb haben wir die Möglichkeit seiner Verwendung als komplexometrischer Indicator untersucht.

Reagentien und Lösungen. Die 0,05 m Lösung des Dinatriumsalzes der Äthylendiamintetraessigsäure (ÄDTA) wurde aus dem Präparat Chelaton-3 (Lachema, ČSR) wie üblich zubereitet. Die Lösung wurde durch potentiometrische Titration mit Eisen(III)-chloridlösung[11] eingestellt und kontrolliert.

0,5%ige wäßrige Lösung von Stilbazo: 0,5 g des festen Präparates (IREA-SSSR) wurden in 100 ml dest. Wasser gelöst.

Acetatpuffer p_H 3,8. 6,54 g Natriumacetat wurden in 200 ml Wasser gelöst. Nach Zugabe von 21 ml Eisessig wurde mit Wasser auf 1000 ml ergänzt.

Tabelle 1. *Reaktionen von Metallionen mit Stilbazo und der entstehenden Produkte mit ÄDTA*

Ion	Milieu							
	Acetat-Puffer, pH 3,8		neutral		20%ige Natronlauge		NH_4OH (1+1)	
	Verfärbung mit Stilbazo	Verfärbung nach dem Zusatz von ÄDTA	Verfärbung mit Stilbazo	Verfärbung nach dem Zusatz von ÄDTA	Verfärbung mit Stilbazo	Verfärbung nach dem Zusatz von ÄDTA	Verfärbung mit Stilbazo	Verfärbung nach dem Zusatz von ÄDTA
Cu^{+}							schm.gr.	schm.gr.
Cu^{2+}	bl.	gr.	v.*	gb.gr.	bl. v.		r. v.*	h. v.
Au^{3+}					o. r.			
Be^{2+}			rs.*	rs.	rs.		r. o.*	
Mg^{2+}							r. v.*	o. r.
Ca^{2+}							r. v.	o. r.
Sr^{2+}							r. v.	o. r.
Zn^{2+}			r. o.*	gb.			r. o.	r. o.
Cd^{2+}			rs.*	o. gb.			r. v.*	o. r.
Hg^{2+}							r. v.*	
Sc^{3+}	r. v.	gb.	r. v.*	gb.				
Y^{3+}	r. v.	gb.	r. v.*	gb.				
La^{3+}			r. o.*	gb.				
Al^{3+}	rs.*	gb.	rs.*	o. gb.				
Ga^{3+}	v.	gb.	r. v.*	gb.				
In^{3+}	rs.	gb.	rs.*					
Tl^{+}			r. o.	gb.				
Ti^{4+}	bl. gr.	bl. gr.	bl.*	bl.				
Zr^{4+}	v*	gb.	v.	gb.				
Th^{4+}	v*	gb.	v*	gb.				
Sn^{2+}	r. v.	gb.	r. v.	gb.				
Sn^{4+}	o. r.	o. gb.	o. r.*	o. r.				
VO^{2+}			o. r.*					
Pb^{2+}			schw. r.v.	r. o.				
Pr^{3+}	schm. gr..	gb.	schm. gr.	gb.				
Sb^{3+}	bl.*	bl.						
Bi^{3+}	v.	gb.	v.*	gb.				
Mo^{VI}	r. v.*	r. v.	r.	r.				
Nd^{3+}	schm. gr.	gb.	schm. gr.	gb.				
W^{VI}	br. v.	br. v.						
Mn^{2+}			r. v.	gb.				
Er^{3+}			r. o.	gb.				
Fe^{3+}	br.	gb. br.						
Co^{2+}			r. v.*	r. o.			r. v.*	r. o.
Ni^{2+}			r. v.*	gr.			r. v.*	bl. v.

r. = rot, r.v. = rotviolett, r.o. = rotorange, v. = violett, br. = braun, br.v. = braunviolett, bl. = blau, bl.v. = blauviolett, bl.gr. = blaugrün, o.r. = orangerot, o.gb. = orangegelb, rs. = rosa, schw. = schwach, h. = hell, schm.gr. = schmutziggrün, gr. = grün, gb. = gelb, gb.br. = gelbbraun, gb. gr. = gelbgrün.

* Diese Angaben sind aus der Veröffentlichung[8] übernommen.

0,05 m Lösungen der Salze wurden durch Auflösen der zuständigen Mengen des festen Salzes in 1000 ml Wasser hergestellt.

Alle verwendeten Präparate waren vom Reinheitsgrad „zur Analyse" (Lachema, Merck).

Es wurden die Reaktionen einzelner Ionen mit Stilbazo in unterschiedlichem Milieu festgestellt.

Zu je 4 ml der 0,05 m Lösung des Salzes des zu untersuchenden Ions fügte man 10 ml Puffer [Acetatpuffer, dest. Wasser, 20%ige Natronlauge, Ammoniumhydroxyd (1+1)] und 5 Tropfen 0,5%iger Stilbazolösung und beobachtete die Färbung. Dann versetzte man mit 5 ml 0,05 m ÄDTA-Lösung und beobachtete wiederum die Färbung.

Tabelle 2. *Titration von Th^{4+} und Bi^{3+} mit ÄDTA bei Verwendung von Stilbazo als Indicator*

mg Metall gegeben	mg Metall gefunden	Fehler in %
	Thorium	
14,99	15,01	+0,13
14,99	15,03	+0,27
44,98	44,97	—0,02
44,98	45,02	+0,09
59,98	59,95	—0,08
59,98	60,02	+0,07
74,97	74,50	—0,63
74,97	74,74	—0,31
89,96	89,21	—0,83
89,96	89,30	—0,73
	Wismut	
9,99	10,03	+0,40
9,99	10,06	+0,70
19,98	20,12	+0,70
19,98	20,06	+0,40
29,98	29,95	—0,10
29,98	29,95	—0,10
49,96	49,53	—0,86
49,96	49,53	—0,86
49,96	49,63	—0,60

Die Resultate sind in Tab. 1 angeführt. Aus dieser ist zu ersehen, daß Stilbazo mit vielen Ionen Färbungen gibt und daß bei allen Ionen, die mit ÄDTA reagieren, ein Farbwechsel eintritt.

Der schärfste Farbumschlag wurde bei den Ionen Th^{4+} und Bi^{3+} beobachtet. Deshalb haben wir Titrationen dieser Elemente mit ÄDTA bei Verwendung von Stilbazo als Indicator durchgeführt.

Komplexometrische Titration von Thorium und Wismut bei Verwendung von Stilbazo als Indicator. Zur Thorium- oder Wismutnitratlösung fügt man 10 ml Acetatpuffer (p_H 3,8), verdünnt auf etwa 100 ml und fügt 5 Tropfen der 0,5%igen Stilbazolösung zu. Dann wird mit 0,05 m ÄDTA-Lösung bis zum Farbumschlag von Violett nach Gelb titriert.

Die erhaltenen Resultate sind in Tab. 2 zusammengestellt. Th kann also bis zu einer Konzentration von 80 mg in 100 ml bei einem Fehler von $\pm 0{,}50\%$ titriert werden. Die Bi-Bestimmung ist bei einem Fehler von $\pm 0{,}70\%$ bis zu einer Konzentration von 50 mg Bi in 100 ml möglich.

Zusammenfassung

Die vermutete Eignung von Stilbazo R als metallochromer Indicator wurde bestätigt. Nachteil des Reagenses ist seine Reaktivität mit einer größeren Reihe von Elementen, was störende Einflüsse verursacht.

Die Bedingungen für die Titration von Thorium und Wismut wurden ausgearbeitet.

Literatur

[1] Agrinskaja, N. A.: Zavodskaja Laborat. **23**, 279 (1957); vgl. diese Z. **159**, 152 (1957/58). — [2] Agrinskaja, N. A., u. V. I. Petraschen: Tr. Novocherkas. Politekh. Inst. **31**, 63 (1955); Ref. Ž. Chimia, Abstr. Nr. 58412. — [3] Fajuberg, S. J., u. A. A. Bljachman: Sb. naučnych trudov. Gos. n. i. instituta cvět. met. **1956**, Nr. 12, 119. — [4] Jean, M.: Analyt. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 526 (1954); vgl. diese Z. **146**, 140 (1955). — [5] Klejner, K. E., u. A. Ch. Klibus: Tezisy dokladov na Pervom vsesojuznom sověščanii po primeneniju organičeskich reagentov v analitičeskoj chimii. Izd-vo AN SSSR, M. **1956**, 52. — [6] Körbl, J., u. R. Přibil: Chem. Listy **51**, 302 (1957); vgl. diese Z. **158**, 209 (1957). — [7] Korenman, I. M., F. S. Erum u. E. K. Karženkna: Učenie zapisky Gorkovského univ. **1953**, Nr. 4, 131; Ref. Ž. Chimia 1955, Abstr. Nr. 617. — [8] Kuzněcov, V. I., G. G. Karanovič u. D. A. Drapkina: Zavodskaja Laborat. **16**, 787 (1950); vgl. diese Z. **139**, 128 (1953). — [9] Kuzněcov, V. I., u. A. A. Nemodruk: Ž. obšč. Chim. **25**, 117 (1955); vgl. Chem. Zbl. **1956**, 8614. — [10] Nazarenko, V. A., u. E. A. Birjuk: Sovremennye metody analysa v metallurgii, Sb. Statěj., Metallurgizdat **1955**, 188; Ref. Ž. Chimia **1956**, Abstr. Nr. 25937. — [11] Přibil, R., Z. Koudela, u. B. Matyska: Collect. czechoslov. chem. Commun. **16**, 80 (1951); vgl. diese Z. **135**, 360 (1952). — [12] Serojukov, L. S., u. G. P. Fedorova: Ž anal. Chim. **3**, 287 (1960). — [13] Usatenko, J. M., E. I. Grenberg u. V. M. Papeliovič: Zavodskaja Laborat. **18**, 1063 (1952). — [14] Yampol'skij, M. Z.: Tr. Komis po analit. chemii **8**, 141 (1958); Ref. Ž. Chimia **1959**, Abstr. Nr. 4306.

J. Ditz, Revoluční 86, Ústí n. L. (Tschechoslowakei)

Department of Chemistry, Andhra University, Waltair, India

Analytical Application of Embelin

Part II*

Estimation of Aluminium and Beryllium and their Separation

By

Ch. Bheemasankara Rao and **V. Venkateswarlu**

(Received September 13, 1960)

An earlier publication[3] deals with the estimation of uranium and thorium and their separation using embelin. We now report in this communication the use of embelin for the estimation of aluminium and beryllium and the separation of the former from beryllium.

With embelin, aluminium solutions at p_H 4.0—4.5 give bluishviolet complex of a fixed composition, which could be estimated either by direct weighing of the dry complex, or as alumina by ignition, while in the case of beryllium, the precipitation could be carried out at a higher p_H 6.5—7.0, as a pale pink complex, soluble in alcohol. This difference

* Part I: See Z. analyt. Chem. **175**, 114 (1960).

in the condition of the precipitation p_H and the solubility of the beryllium complex in alcohol has been made use of for the separation of aluminium from beryllium.

Experimental

Estimation of Aluminium using Embelin

Reagents. *a) Aluminium Chloride.* Analar aluminium chloride was used to prepare its aqueous solution and its acidity was maintained at 0.05 N with respect to hydrochloric acid. The aluminium content was estimated by the oxine method[2].

b) Embelin. Pure samples of embelin were prepared as reported earlier[3] and a freshly prepared one percent solution of the reagent in hot alcohol was employed.

Procedure. *a) Estimation as Alumina.* An aliquot of aluminium solution was mixed with 2 g of ammonium chloride, diluted to 100 ml and the p_H adjusted to 4.0—4.5. The solution was then warmed up to 60° C and one percent solution of embelin in hot alcohol was added (12—15 ml for each 0.01 g of Al_2O_3 taken) dropwise with stirring and the mixture digested on a water-bath for about half-hour. The precipitate was allowed to settle while cooling, filtered through Whatman No. 41, washed with cold water, ignited to Al_2O_3 in a platinum crucible and weighed. Results are shown in Table 1.

b) Estimation as Aluminium Embelate [$Al_2(C_{17}H_{24}O_4)_3$, $C_{17}H_{26}O_4$]. The precipitation of aluminium embelate was carried out as described above. After cooling, the precipitate was filtered through a sintered glass crucible (G 4), washed with 0.1 percent embelin solution in cold alcohol containing one percent acetic acid, followed by cold water and finally with a little cold alcohol. It was dried at 105—110° C and weighed. (Results see Table 1.)

Table 1. *Estimation of Aluminium using Embelin*

Al_2O_3 taken g	Al_2O_3 found g	Difference g	Al-Embelate calculated g	Al-Embelate found g	Difference g
0.00755	0,0075	−0.00005	0.0906	0.0908	+0.0002
0.0151	0.0150	−0.0001	0.1812	0.1813	+0.0001
0.0302	0.0302	nil	0.3624	0.3624	nil
0.0453	0.0453	nil	0.5436	0.5436	nil

Discussion. The aluminium embelate complex is bluish-violet having a fixed composition conforming to the molecular formula, $Al_2(C_{17}H_{24}O_4)_3$, $C_{17}H_{26}O_4$. This corresponds to the embelate complex of aluminium with one molecule of free embelin. However, insufficient quantities of the reagent gives complexes having composition approximating to 2:3 for Al: embelin, without addition of free embelin.

The complex is found to be stable and insoluble in acid solutions of higher p_H, although it is soluble in alkaline solutions.

Estimation of Beryllium by Embelin Method

Reagent. *Beryllium Chloride.* Analar beryllium chloride was used to prepare its aqueous solution and the acidity was maintained at 0.05 N with respect to hydrochloric acid and the beryllium content was ascertained by the oxine method[1].

Procedure. To an aliquot of beryllium chloride solution, 15 ml of 1 M ammonium acetate was added, diluted to 100 ml and its p_H adjusted to 6.5—7.0 by dilute

ammonia. It was warmed up to 60° C and hot alcoholic embelin solution was added (13—15 ml for each 0.01 g of BeO taken) dropwise with stirring. The mixture was heated on a steam-bath till most of the alcohol was removed and allowed to settle in a cool place. The precipitate was filtered through Whatman No. 42, washed with cold water containing a little ammonium acetate, ignited to BeO in a platinum crucible and weighed. The results are recorded in Table 2.

Table 2. *Estimation of Beryllium by Embelin Method*

BeO taken g	BeO found g	Difference g
0.0137	0.0136	—0.0001
0.0274	0.0272	—0.0002
0.0411	0.0411	nil
0.0548	0.0548	nil

Discussion. The beryllium embelate complex is pale pink in colour and is soluble in alcohol and other common organic solvents. It is, therefore, necessary, to reduce the alcoholic content to the minimum before filtration. The complex is unstable at lower p_H.

Separation of Aluminium and Beryllium using Embelin

Procedure. Measured volumes of aluminium and beryllium chloride solutions were mixed, 2 g of ammonium chloride were added, diluted to 100 ml and the p_H adjusted to 4.0—4.5. The aluminium was then precipitated first as embelate and estimated following the procedure described earlier.

Beryllium in the filtrates was determined by the embelin method described above. Table 3 is showing the results of separation.

Table 3. *Separation of Aluminium and Beryllium using Embelin*

Al_2O_3 taken g	Al-Embelate calculated g	Al-Embelate found g	Difference g	BeO taken g	BeO found g	Difference g
0.0075	0.0906	0.0906	nil	0.0137	0.0136	+0.0001
0.0075	0.0906	0.0907	+0.0001	0.0548	0.0548	nil
0.0453	0.5436	0.5436	nil	0.0137	0.0137	nil
0.0453	0.5436	0.5436	nil	0.0548	0.0548	nil

Discussion. The difference in p_H suitable for the formation of embelate complexes of aluminium and beryllium and solubility of the latter in alcohol render their separation simple and effective. The reagent yields voluminous precipitates with these metals and thus makes the method more sensitive, however, larger quantities of the metals make the handling of the precipitates inconvenient.

Summary

Embelin is employed as a analytical reagent for the estimation of (a) aluminium in solutions of p_H 4.0—4.5 and (b) beryllium in solutions of p_H 6.5—7.0. While aluminium could be estimated both as its complex or as oxide, Al_2O_3, beryllium could be estimated only as oxide, BeO. The reagent is also employed for the separation of beryllium from aluminium.

References

[1] Churchill, H. V., R. W. Bridges and M. F. Lee: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **2**, 405 (1930); cf. Z. analyt. Chem. **93**, 293 (1933). — [2] Kolthoff, I. M., and E. B. Sandell: J. Amer. chem. Soc. **50**, 1900 (1928); cf. Z. analyt. Chem. **79**, 209 (1930). — [3] Rao, Ch. Bheemasankara and V. Venkateswarlu: Z. analyt. Chem. **175**, 114 (1960).

Dr. V. Venkateswarlu, Reader in Chemistry, Andhra University, Waltair (India)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Literatur. W. Rollwagen. *Chemische Spektralanalyse. Eine Anleitung zur Erlernung und Ausführung von Emissionsspektralanalysen.* (Band I der „Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis", herausgegeben von H. Mayer-Kaupp). Fünfte, neubearbeitete Auflage der Chemischen Spektralanalyse von Seith-Ruthardt. VIII, 162 Seiten mit 80 Abbildungen und 1 Tafel. Springer: Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1958. Preis 26,— DM.

Die 5. Auflage des Werkes von Seith-Ruthardt hat von dem neuen Bearbeiter ein völlig anderes Gesicht erhalten. Es ist nicht nur der raschen apparate-technischen Entwicklung auf diesem Gebiet seit Erscheinen der 4. Auflage[1] 1949 Rechnung getragen worden, sondern es ist bewußt die Behandlung der experimentellen Grundlagen wesentlich ausführlicher gestaltet worden. Besonders breiten Raum nehmen Hinweise auf den Umgang mit Spektralapparaten, Projektoren, Photometern und photographischen Platten ein. Es werden durchweg neuere Geräte gezeigt. Das Büchlein hat auch in dieser Form nicht wesentlich an Umfang zugenommen und wird von jedem, der mit Spektralanalysen zu tun hat, gern als Ratgeber zur Hand genommen werden.

[1] Besprechung der 4. Auflage, vgl. diese Z. **130**, 415 (1949/50).

Margot Zimmermann

H. Kienle, *Symposium über Probleme der Spektralphotometrie* am 27. und 28. Februar 1957 in Heidelberg. (4. Abhandlung Jahrgang 1956/57 der Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften, mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse.) Herausgegeben im Auftrag der Heidelberger Akademie der Wissenschaften. 84 Seiten mit 31 Textabbildungen, Springer: Heidelberg 1957. Preis 14,60 DM.

Das Programm des Symposiums umfaßte 3 Themengruppen: 1. Grundlagen der Strahlungsmessung. 2. Die Strahlung der Sonne und der Sterne. 3. Standardlichtquellen für die Spektralphotometrie. — Im einzelnen handelt es sich um folgende Vorträge: H. Kienle, Das Happel-Laboratorium für Strahlungsmessung. H. Kienle, Absolute Spektralphotometrie in astronomischer Sicht. F. Hoffmann und U. Schley, Der schwarze Strahler und die Konstanten des Strahlungsgesetzes. A. Unsöld, Theorie der kontinuierlichen Sternspektren. H. Siedentopf, Der Informationsgehalt von Sternspektren bei photographischer und bei lichtelektrischer Beobachtung. J. Wempe, Über den Einfluß der spektralen Auflösung auf die scheinbare Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Spektrum. H. K. Paetzold und H. Zschörner, Zum Einfluß des Spektralapparates auf die Intensitätsmessungen bei Spektrallinien. D. Chalonge, Structure du spectre continu visible. D. Labs, Das kontinuierliche Spektrum und die Temperatur der Sonne. J. Euler, Der Graphit-Kohlebogen als Strahldichtestandard. A. Bauer und P. Schulz, Der Xenon-Hochdruckbogen als spektralphotometrischer Standard. K. Bahner, Das Zeiss-Schnellphotometer als Registrierphotometer. Margot Zimmermann

E. Bayer. *Gaschromatographie* (X. Band der „Anleitung für die chemische Laboratoriumspraxis" von H. Mayer-Kaupp). VIII, 163 Seiten mit 86 Abbildungen. Springer: Berlin, Göttingen, Heidelberg. 1959. Preis 39,60 DM.

Die stürmische Entwicklung auf dem Gebiete der Gaschromatographie läßt ein häufigeres Einhalten zu einem ordnenden Überblick wünschenswert erscheinen. Neben den theoretischen Grundlagen des Verfahrens und der Entwicklungsrichtung, die man bereits überblicken kann, sind dabei die Anwendungen von Bedeutung. Bayer unternimmt mit seinem Buch den erfolgreichen Versuch, einen möglichst umfassenden Überblick über die Anwendungsmöglichkeiten zu geben, ohne dabei die theoretische Behandlung zu vernachlässigen. Den Apparaturen ist ein ausgedehntes Kapitel gewidmet. Eine Zusammenstellung der wichtigsten Literatur (302 Stellen) ermöglicht es dem interessierten Leser, tiefer in die Materie einzudringen, als es auf dem bewußt eng gehaltenen Raume des Buches möglich ist. Die Literatur ist bis 1958 berücksichtigt. H. Kurtenacker

H. Daecke, *Papierchromatographie und Ionenaustauscher.* Je 43 Seiten (Heft 2 und 3 der Schriftenreihe zur Chemie). Otto Salle-Verlag, Frankfurt/Main-Hamburg, 1959. Preis je Heft 3,80 DM.

Dem Verfasser H. Daecke ist es gelungen, die beiden im Titel genannten Arbeitsgebiete in kurzer und straffer Form einwandfrei zu bearbeiten. Außer dem notwendigen theoretischen Gerüst werden erprobte Schulversuche besprochen. Die Heftchen sind für den Gebrauch in der Schule gedacht. Sie können darüberhinaus auch dem empfohlen werden, der sich in möglichst knapper Form einen Einblick in die genannten Gebiete verschaffen will. W. Schneider

E. Lederer, *Chromatographie en Chimie Organique et Biologique. Volume I. Généralités-Applications en Chimie organique.* XI, 672 Seiten mit 164 Abbildungen und 144 Tafeln. Verlag Masson et Cie. Paris 1959. Preis brosch. 9.000 fr. cartonniert 10.000 fr.

Das vorliegende Werk ist als Band II der „Collection de Monographics de Chimie Organique, Complétements du Traité Chimie Organique" erschienen und soll noch durch einen 2. Teil „La Chromatographie en Chimie Biologique" ergänzt werden. Um das in den letzten 15 Jahren ungewöhnlich angewachsene Gebiet der Chromatographie einigermaßen zu überblicken, gliedert E. Lederer das von ihm herausgegebene Werk in einen allgemeinen Teil und einen zweiten Teil, der die Anwendungen in der reinen organischen Chemie umfaßt. Bekannte Fachleute haben an den Einzelkapiteln in jedem dieser Teile mitgearbeitet. Der 1. Teil enthält Kapitel über Adsorptionschromatographie (P. Chovin), Chromatographie an Ionenaustauschern (H. Buc), Verteilungschromatographie (P. Boulanger und G. Biserte), Gaschromatographie (P. Chovin und J. Lebbe) und Radioisotopen in der Chromatographie (J. Roche, S. Lissitzky und R. Michel). — Der 2. spezielle Teil umfaßt 11 Kapitel, nämlich: Kohlenwasserstoffe (M. Bestougeff), Monoalkohole und Polyole (E. Demole), Phenole (P. Dietrich), Aldehyde und Ketone (E. Demole), Säuren (J. Asselineau), Stickstoffverbindungen (P. Dietrich), Flüchtige Amine (P. Dietrich), Alkaloide (M.-M. Janot und A. LeHir), Halogenverbindungen (E. Lederer), Synthetische organische Farben (O. A. Stamm und H. Zollinger), Trennung von Stereoisomeren (J. Jacques und H. B. Kagan). Das groß angelegte Werk wird mit seinen ausgedehnten Literaturzusammenstellungen, die bis in die neueste Zeit reichen, jedem, der sich mit Chromatographie befaßt, wertvolle Anregungen geben können. H. Kurtenacker

H. P. Kaufmann. *Analyse der Fette und Fettprodukte einschließlich der Wachse, Harze und verwandter Stoffe.* Unter Mitwirkung von J. Baltes und A. Seher, sowie H. Debuch, H. Finken, W. Gänssle, H. Gnamm, G. Gorbach, C. Griebel,

W. Halden, A. Heesch, A. Hintermaier, E. Jantzen, M. Kehren, F. W. Kerkow, E. Klenk, H. Lohmann, C. Lüdecke, W. Mohr, R. Neu, W. Sandermann, H. Schmalfuss, A. Schramme, K. Täufel, H. Werner, B. Wurzschmitt, G. Zeidler. I. *Allgemeiner Teil.* XX, 1—1104 Seiten; II. *Spezieller Teil* XII, 1105 bis 1816 Seiten. Mit 475 Abbildungen und 1 Tafel. Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg. Preis 248,— DM.

Das zweibändige Werk schließt eine Lücke, die sich in den letzten Jahren in der analytisch-chemischen Literatur immer stärker bemerkbar gemacht hat. Als Nachschlagewerk für Chemiker, Biologen, Landwirte, Ärzte und Apotheker soll es eine umfassende Zusammenstellung der analytischen Probleme auf dem gesamten Fettgebiet geben. — In dem ersten allgemeinen Teil werden zunächst die chemischen Grundlagen der Herstellung und des Verhaltens von Fetten und Fettrohstoffen behandelt. Es folgt die Besprechung der Analysenmethoden für Fette, Fettrohstoffe und Begleitstoffe wie Kohlenwasserstoffe, Sterine, Lipochrome, Lipovitamine, Phosphatide und Cerebroside, sowie für die Analyse von Wachsen und Harzen. Neben den bekannten chemischen Analysenverfahren finden auch die modernen physikalischen Methoden auf optischer, chromatographischer und elektrischer Grundlage gebührende Berücksichtigung. — Im speziellen Teil werden die Untersuchungsmethoden pflanzlichen und tierischen Rohstoffes, die Analysenmethoden von Nahrungsfetten, von vielen technischen Fetten, sulfatierten Ölen und Fetten, Anstrichmitteln, Seifen, Seifenprodukten, Waschmitteln, Leder-Fettungsmitteln, Wollfett, sowie von Glycerin und anderen mehrwertigen Alkoholen ausführlich beschrieben.

Das von H. P. Kaufmann und seinen Mitarbeitern sorgfältig und mit überragender Fachkenntnis verfaßte Werk wird zweifellos zu einem unentbehrlichen Standardwerk auf den von ihm behandelten Gebieten der analytischen Chemie werden. H. Kurtenacker

Die Spektropolarimetrie, d. h. die *Messung der Rotationsdispersion* ist nach einer zusammenfassenden Darstellung von H. G. Leemann[1] eine aussichtsreiche optische Methode zur *Konstitutionsbestimmung organischer Verbindungen.* Die Rotationsdispersion beruht auf dem Umstand, daß eine chromophore Gruppe einem Asymmetriezentrum in derselben Molekel so benachbart ist, daß die Beträge der Lichtgeschwindigkeiten von rechts- bzw. linkszirkularpolarisiertem Licht verschieden stark beeinflußt werden. Der heutige apparative Stand der Spektropolarimeter erlaubt die Messung der Rotationsdispersion bis 260 nm. In den ersten Abbildungen zeigen die Rotationsdispersionskurven von acht verschiedenen, *gesättigten, bicyclischen Ketonen,* wie selektiv diese Analysenmethode auf die Stellungsisomerie anspricht. Diese Gesetzmäßigkeit tritt auch bei *ganzen Steroiden* auf, da der Rest der Molekel auf den Kurvenverlauf keinen Einfluß hat; Voraussetzung dazu ist allerdings, daß nicht weitere chromophore Asymmetriewechselwirkungen in diesem Rest vorhanden sind. Weiterhin werden Beispiele zur Messung des Abstandes zwischen Carbonyl-Chromophor und Asymmetriezentrum, zur Bestimmung der Ringgröße und zur Beobachtung der Halbacetatbildung angegeben. Die Arbeit enthält eine erschöpfende Literaturübersicht (38 Zitate) und eine verständliche Einführung in die Ursachen und Erscheinungen der Rotationsdispersion und des Cotton-Effektes.

[1] Chimia (Aarau) **14**, 1—10 (1960). Pharmaz. Dep., Sandoz AG, Basel.
H. Specker

Gaschromatographie. In einer anonymen Mitteilung[1] wird auf die erfolgreiche *Anwendung eines periodisch arbeitenden Betriebsgaschromatographen* hingewiesen. Das Gerät war zur Steuerung einer Fraktionierkolonne für die Trennung von

C_4- und C_5-Kohlenwasserstoffen eingesetzt worden (Phillips Petroleum Co., Sweeny Texas). Der Einsatz hat sich als kostensparend (Dampf, Kühlwasser), qualitäts- und ausbeuteverbessernd erwiesen.

[1] Chemiker-Ztg. **84**, 140 (1960). D. Jentzsch

N. Sasaki, K. Tominaga und M. Aoyagi[1] berichten über die Herstellung eines *Mikrohitzdrahtdetektors*, der in Verbindung mit entsprechenden Säulen in einem *Mikrogaschromatographen* verwendet worden ist. Es wurde ein 10 μ dicker Wolframdraht mit einer Länge von 40 mm in einem Kupfer- oder Stahlrohr (⌀ 0,4 bzw. 0.3 mm) gespannt. Das Zellvolumen betrug dabei weniger als 3 μl. Als Säulen dienten Golay-Capillaren oder Rohre, in die ein Draht als Träger eingezogen war. Die Probevolumina lagen zwischen 10^{-4} und 10^{-5} ml, manchmal bei 10^{-6} ml. Der Detektor war ebenso stabil wie größere Ausführungen und hatte eine Empfindlichkeit von etwa 10^{-10} Mol/ml.

[1] Nature (London) **186**, 309—310 (1960). Univ. Kyoto (Japan). D. Jentzsch

Mit der analytischen Genauigkeit in der Gaschromatographie bei Verwendung von Wärmeleitfähigkeitszellen beschäftigt sich A. Weinstein[1]. Für die bei der Elutionstechnik schon mehrfach beobachteten Änderungen von Druck und Strömungsgeschwindigkeit bei der Probeneinführung wurden bisher Unterschiede in der Viscosität zwischen Probe und Träger verantwortlich gemacht. Ähnliche Änderungen mit falschen Peaks als deren Folge wurden an Molekularsiebkolonnen mit Argon als Trägergas festgestellt. Da Argon von allen untersuchten Gasen (Helium, Wasserstoff, Stickstoff, Methan, Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd) die größte Viscosität besitzt und die Strömungsgeschwindigkeit umgekehrt proportional der Viscosität ist, wäre jedoch nur eine Verminderung des Drucks und/oder Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit zu erwarten. Die Beobachtung von positiven und negativen Änderungen und die Abhängigkeit der Größe und Richtung dieser Änderungen von den Retentionszeiten zeigt, daß für diese Effekte primär Adsorptionserscheinungen verantwortlich sein müssen. Diese Erscheinungen vermögen die analytische Genauigkeit bei Verwendung von Wärmeleitfähigkeitszellen und großen Probemengen in zweifacher Hinsicht zu beeinflussen. Einmal verschieben die Adsorptionspeaks die Grundlinie und können dadurch die Messung kleiner Peaks erschweren oder sogar unmöglich machen. Dies kann allerdings vermieden werden, z. B. durch ein großes Puffervolumen zwischen Nadelventil und Säule. Doch trotz dieses Puffers treten Änderungen in der Strömungsgeschwindigkeit auf, die die Gasgeschwindigkeit in der Säule auf sehr komplexe Weise beeinflussen. Die Größenordnung sowie die Art und Weise solcher Geschwindigkeitsänderungen hängen von der Retentionszeit (oder vom Verteilungskoeffizient) einer Komponente verglichen mit der des Trägergases ab. Die Störung wird bei abnehmender Probenmenge kleiner. Die zweite und wesentlichere Fehlerquelle liegt in diesen Geschwindigkeitsänderungen, wenn ein Gaschromatograph mit reinen Substanzen geeicht wird. Der Gaspeak im Gemisch ist wegen der auftretenden Adsorption von dem bei der Eichung verschieden. Die hierdurch verursachten Fehler lassen sich durch Anwendung kleinerer Probenmengen verringern. Sie lassen sich völlig eliminieren durch Verwendung eines Integraldetektors oder eines solchen, der unabhängig von der Gasgeschwindigkeit konstante Peakflächen schreibt.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 288—290 (1960). State Univ., University Park, Pa., (USA). E. Bankmann

N. Brenner, E. Cieplinski, L. S. Ettre und V. J. Coates[1] berichten über die *Anwendung von Molekularsieb-Säulen in der gaschromatographischen Analyse*. Durch die Beziehungen zwischen Porengröße des Siebes und der Molekülgröße gelingt es in

diesen Säulen (z. B. Molekularsieb 5 Å) zahlreiche Komponenten zurückzuhalten *(Propan, n-Butan, n-Hexan, Äthylen, Propylen, Hexen-2, Methanol, Äthanol, n-Butanol, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Isovaleraldehyd, Ameisen- und Propionsäure)* während andere (z. B. *i-Butan, i-Pentan, 2,3-Dimethylbutan, Benzol, Toluol, m-Xylol, Cyclopentan, Cyclohexan, Isobutylen, 2-Methylbutadien-1,3, Amylformiat, Äthylacetat, Äthylpropionat, Aceton, Methyläthylketon, Mesityloxyd, Methylenchlorid, Chloroform, i-Propanol, Methylbutanol, Diäthyläther* und *Diisopropyläther*) die Säule ungehindert passieren. — Die Arbeitstemperatur betrug 100° C, die Säulenlänge 50 cm (0,6 cm ⌀). Die Probengröße lag bei 2 μl. Gearbeitet wurde mit einem Fraktometer 154 C (Fa. Perkin-Elmer & Co.) und einem 5 mV-Schreiber. Andere Molekularsiebe (z. B. 4 Å) zeigen andere Eigenschaften, so daß eine Anpassung an verschiedene Probleme möglich ist.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 230—234 (1960). Perkin-Elmer Corp. Norwalk, Conn. (USA). D. Jentzsch

In Fortsetzung ihrer Arbeiten beschreiben L. S. Ettre und N. Brenner[1] auftretende *Sekundäreffekte bei der Verwendung von Molekularsieben in Vorsäulen bei gaschromatographischen Trennungen.* Bei Benutzung einer mit „Molekularsieb 5 Å" (20—60 mesh) gefüllten Säule (50 cm lang, 0,6 cm ⌀) vor einer normalen Verteilungs-Trennsäule kann beim Nachweis von Aceton in Propionaldehyd dieser ganz in der Vorsäule zurückgehalten werden. Zusätzlich wurde jedoch beobachtet, daß auch etwa 5% Aceton in der Vorsäule infolge von Sekundärreaktionen verbleiben. Dieser Verlust an Aceton tritt bei Äthylacetat-Acetonmischungen nicht auf, wobei auch der Ester die Vorsäule passiert.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 235—238 (1960). Perkin-Elmer Corp., Norwalk, Conn. (USA). D. Jentzsch

H. Dreyer und D. Nehring[1] weisen auf die Möglichkeit hin, die *bei der Zersetzung von Mischformiaten, Mischoxalaten und Mischcarbonaten frei werdenden Gase gaschromatographisch bestimmen* zu können. Zu diesem Zweck durchströmt das aus der Vergleichszelle austretende Trägergas ein Quarzrohr, das auf einem Drittel seiner Länge mit einem elektrischen Ofen auf Temperaturen bis zu 1000° C erwärmt werden kann. Das zunächst im kalten Teil befindliche Porzellanschiffchen mit der zu zersetzenden Substanz wird mit Hilfe eines KPG-Rohres zu Beginn der Analyse in den heißen Teil geschoben. Die Trennung der Gase erfolgt mit einer etwa 3 m langen Aktivkohlesäule bei 25° C. Als Beleg ist das Chromatogramm der Zersetzungsprodukte eines Ni-Mg-Mischoxalates mit 45,4 Mol-% Nickel gezeigt. Als Trägergas dient Wasserstoff, die Einwaage beträgt 5,1 mg.

[1] Naturwissenschaften **47**, 132 (1960). Deutsche Akad. Wiss., Berlin.
D. Jentzsch

Die Absorption von etwa 50 Elementen an einem Anionenaustauscher aus flußsaurer Lösung hat J. P. Faris[1] untersucht. Er hat Dowex 1-X10 (200 mesh) in Fluorid-Form benutzt. Die Ergebnisse bei Konzentrationen der Flußsäure von 0—24 n sind in Diagrammen wiedergegeben. Eine analytische Anwendung kann für die quantitative Trennung der Elemente *Niob, Tantal, Zirkonium, Wolfram, Titan, Zinn* und *Beryllium* in Betracht kommen.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 520—522 (1960). Argonne Nat. Lab., Lemont, Ill. (USA). R. Klement

Die methodischen Fehler bei der Säure-Basen-Titration sind nach E. Bishop[1] auf drei Ursachen zurückzuführen. Erstens fallen Titrationsendpunkt und Äquivalenzpunkt nicht zusammen; der zweite Fehler ist durch die Unsicherheit der visuellen

und photoelektrischen Ablesung des Farbumschlages bedingt und ferner wird der Verbrauch an Titrierlösung für den Indicator nicht berücksichtigt. Die Nichtgleichheit vom abgelesenen Endpunkt und Äquivalenzpunkt verursacht bei einer Säure-Basen-Titration den größten Fehler. Für starke Basen und starke Säuren ist der relative Fehler $E^0/_0 = 100\ (M_S + M_B) \cdot K_w/(M_S \cdot M_B) \cdot (H^+_{E.P.})$. M_S und M_B sind die Konzentrationen für die Säure und Base, $H^+_{E.P.}$ ist die H^+-Konzentration am Umschlagspunkt des Indicators. Diese Gleichung gilt, wenn $p_{E.P.} > p_H$ des Äquivalenzpunktes. Ist $p_{E.P.} < p_H$ des Äquivalenzpunktes, dann ist der relative Fehler $E^0/_0 = 100(M_S + M_B) \cdot H^+_{E.P.}/M_S.M_B$. Für die Titration schwache Basen –starke Säuren ergibt sich die einfache Beziehung $E^0/_0 = 100(H^+_{E.P})/K_S$, für starke Säuren — schwache Basen ist $E^0/_0 = 100\ K_w/H^+_{E.P.} \cdot K_B \cdot K_S$ und K_B sind die Dissoziationskonstanten der schwachen Säure bzw. schwachen Base. In der Arbeit sind diese einfachen Gleichungen noch für komplizierte Systeme (Hydrolyse, Berücksichtigung der Ionenstärke, Eigendissoziation des Lösungsmittels u. a.) erweitert. Die beiden anderen Fehlerquellen sind von geringerem Einfluß. Die photoelektrische Endpunktindizierung ist um eine Zehnerpotenz genauer als die visuelle Ablesung; der Verbrauch der Titrierlösung für den Indicator läßt sich bei bekannter Konzentration der Indicatorlösung und der zugegebenen Tropfenzahl leicht bestimmen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 205—213 (1960). Univ., Exeter, Devon (England). H. Specker

Der Äquivalenzpunkt kann bei komplexometrischen Titrationen nach Untersuchungen von J. Joussot-Dubien und G. Oster[1] durch die *photochemische Reduktion einiger Thiazinfarbstoffe durch freies ÄDTA* festgestellt werden. Wird die Lösung des Metallsalzes, welches mit ÄDTA genügend stabile Chelatkomplexe bildet, mit so viel Methylenblau oder Thionin versetzt, daß sie daran 10^{-5}—10^{-6} m ist und mit 0,01—0,1 m ÄDTA-Lösung titriert, so erfolgt eine Reduktion des Farbstoffs erst, wenn die gesamten Metallionen als ÄDTA-Komplex gebunden sind und freies ÄDTA vorliegt. Da die Leukoverbindung des Farbstoffs durch Luftsauerstoff oxydiert wird, muß unter Helium, Argon oder Stickstoff gearbeitet werden. Lösungen von *Mg*, *Ca*, *Cd*, *Co*, *Ni* und *Zn* können bei p_H 10—11 (Ammoniak-Ammoniumchloridpuffer) *gegen Methylenblau* titriert werden, *Pb*, *Hg*, *Al* und *Fe* bei p_H 4,6 (Essigsäure-Natriumacetatpuffer) *gegen Thionin*. In der Nähe des Äquivalenzpunktes muß vor Zugabe des nächsten Tropfens 5—6 sec gewartet werden. Ein Vorzug des Verfahrens besteht darin, daß diese Metalle ohne Rücktitration erfaßt werden können. Es lassen sich auch 2 Kationen nebeneinander titrieren, wenn das eine in saurer Lösung einen wenig stabilen Chelatkomplex bildet. Zunächst wird in alkalischer Lösung die Summe der beiden Metalle gegen Methylenblau und anschließend in schwach saurer Lösung das eine Metall gegen Thionin bestimmt. Die Genauigkeit beträgt bei einer Metallkonzentration von 10^{-4} m etwa 1%.

[1] Bull. Soc. chim. France **1960**, 343—345. Fac. Sci. Bordeaux (Frankreich) und Polytechn. Inst. Brooklyn, N.Y. (USA). G. Denk

Für die Trennung von trägerfreien Radioisotopen nutzen G. Duyckaerts und R. Lejeune[1] die unterschiedliche Stabilität der Komplexe mit ÄDTA aus, die sie auf Dowex 50 trennen. Die Kolonne besitzt einen Querschnitt von 0,78 cm^2 und ist mit 15 g Austauscher von 35—75 μ beschickt. Als Eluant dient eine 10^{-2} m Lösung von ÄDTA, die durch Zusatz von Ammoniak auf den gewünschten p_H-Wert gebracht wird. Für die Trennung von ^{140}Ba und ^{90}Sr wird die Säule zunächst auf p_H 6 gebracht dann mit 50 ml deionisiertem Wasser gespült und anschließend mit einem möglichst kleinen Volumen der ^{140}Ba-^{90}Sr-Lösung von p_H 3,7—3,8 beschickt. Eluiert wird

zunächst bei p_H 6, dann bei p_H 8,5. Aus Thoriumnitrat gelingt die Abtrennung von ^{228}Ra und ^{224}Ra, die zuvor aus 12 n Salzsäure an $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ mitgefällt wurden, durch Eluieren mit der ÄDTA-Lösung bei p_H 9. Die Laufgeschwindigkeit soll dabei 0,1 ml/cm²/min betragen. Die Trennung von Spuren ^{45}Ca, ^{90}Sr, ^{140}Ba und ^{228}Ra kann mit befriedigender Trennschärfe erreicht werden, wenn die Lösung der Radionuklide mit p_H 3 aufgegeben und mit der ÄDTA-Lösung zunächst bei p_H 7,4 und nach dem Durchgang von ^{90}Sr bei p_H 9 eluiert wird.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 58—62 (1960). Univ. Liège (Belgien).
A. Spang

Die automatische Analyse in der nuklearen Technik. Mit den Erfahrungen aus der Plutonium-Fabrik in Marcoule beschreibt P. Desneiges[1] einige Methoden und apparativen Einrichtungen, um die oft sehr kleinen aber hochaktiven Substanzmengen im bestrahlten Uran nachzuweisen und zu bestimmen. Die Schwierigkeit besteht darin, daß eine mit 1000 MW/Tag bestrahlte Tonne Uran nach 100 Tagen Abklingzeit noch eine Aktivität von 25 c/kg enthält. Die resultierende Strahlenbelastung zwingt daher zur automatischen und fernbedienten Analyse, wobei insbesondere das Kontrollsystem einen großen Aufwand erfordert. Weniger aufwendig ist die kontinuierliche Bestimmung des Urangehaltes in Konzentratlösungen bei der Urangewinnung. Sie erfolgt durch α-Messung in Schälchen von 50 mm Durchmesser und 3,5 mm Tiefe, in denen die Uranlösung eingedampft wird.

[1] Chim. analytique **42**, 120—126 u. 195—199 (1960). Commissariat à l'Énergie Atomique (Frankreich). A. Spang

Die Analyse ternärer Lösungsmittelgemische behandelt F. Oehme[1] an mehreren Beispielen. Die Analyse eines Systems aus n Komponenten verlangt zur Beschreibung seiner Zusammensetzung eine Bestimmung von (n—1) verschiedenen Kennzahlen. Zur Bestimmung eines ternären Systems ist demnach die Messung zweier physikalischer Größen oder die gemischte Auswertung einer physikalischen und einer chemischen Kenngröße erforderlich. Durch Kombination von Brechungsindex und Dichte können im Dreieckskoordinationssystem die ternären Mischungen von *Methanol-Äthanol-Wasser*, *Methanol-Glykol-Wasser*, *Methanol-Toluol-Wasser* und *Dimethylformamid-Glycerin-Wasser* analysiert werden. Für den Brechungsindex nimmt man in den meisten Fällen, besonders bei Lösungsmitteln mit Hydroxygruppen vorteilhaft die Dielektrizitätskonstante (DK), da die DK-Werte stärker differenziert sind als die entsprechenden Brechungsindices (Tabelle im Original). Ein Beispiel für die Kombination physikalischer und chemischer Größen ist die Analyse von Butylacetat-Butanolgemischen (85 : 15). Die technische Mischung enthält stets Wasser; aus diesem Grunde reichen DK-Messungen allein zur Analyse nicht aus. Das wird aber sofort möglich, wenn zusätzlich durch eine einfache Karl-Fischer-Titration der Wassergehalt der Probe bestimmt wird. Dann braucht man nur einmal vorher mit Modellgemischen ein Eichdiagramm aufzustellen. Besonders elegant ist die selektive Entfernung einer Komponente aus einem ternären System durch Molekularsiebe. Aus dem System *Aceton-Butylacetat-Methanol* läßt sich über ein Linde-Molekularsieb der Type 4 A oder 5 A das Methanol selektiv und quantitativ entfernen. Aus der DK-Messung vorher und nachher kann aus den entsprechenden Eichdiagrammen die Zusammensetzung der Mischung abgelesen werden. Allerdings ist die Aufstellung von Eichdiagrammen in allen besprochenen Analysen ternärer Mischungen mit einem größeren Aufwand verbunden; dieser Aufwand ist aber bei *Betriebskontrollen*, wo immer gleichartige Mischungen anfallen, durchaus lohnend.

[1] Chemiker-Ztg. **84**, 291—295 (1960). Inst. Entwicklung chemisch-physikalischer Analysenmethoden, Weilheim/Obb. H. Specker

Ein neues Verfahren zum Nachweis und zur Bestimmung sehr kleiner Wassermengen liegt in der von M. J. Sivadjian[1] entwickelten „Hygrophotographie" vor. Preßt man ein Filtrierpapier, auf dem sich 1 Tr. eines wasserhaltigen organischen Lösungsmittels befindet, zwischen eine Glasplatte und eine vorher dem Licht ausgesetzte hygrographische Platte, deren empfindliche Schicht aus Silber- und Quecksilberjodid, eingebettet in Gelatine, besteht, so verdampft das Lösungsmittel langsam, das Wasser geht in die Gelatine und es entsteht ein gelb bis schwarz gefärbter runder Fleck oder Ring auf der Platte, dessen Größe und Farbintensität vom Wassergehalt abhängig ist. Zur Eichung läßt man Cellophan über Flüssigkeiten mit bekanntem Wasserdampfdruck (Wasser und 1—5 m NaBr-Lösungen) sich mit Wasser sättigen und bringt es anschließend zwischen Glasplatte und hygrographische Platte. — Das Verfahren eignet sich für die *Wasserbestimmung in organischen Lösungsmitteln, Pflanzenteilen* und *Bodenproben.*

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 284—290 (1960). Inst. Pasteur, Paris (Frankreich). G. Denk

Die p_H-Werte von Pufferlösungen sind nach Untersuchungen von E. Bishop[1] nicht unabhängig von der absoluten Konzentration. Die Einflüsse der Dissoziationskonstanten der schwachen Base oder Säure und die Hydrolyse des Salzes machen sich bei der Verdünnung bemerkbar. Als Ergebnis der Untersuchungen wird vorgeschlagen, Pufferlösungen von schwachen Säuren oder Basen zu verwenden, deren Dissoziationskonstanten zwischen 10^{-5} und 10^{-8} liegen; die Konzentration soll höher als 0,01 molar sein. Ist die Verwendung stärkerer Basen oder Säuren notwendig, ist eine noch höhere Konzentration der Pufferlösung zweckmäßig. Die Arbeit enthält die theoretischen Ableitungen zur Berechnung des p_H-Wertes in Abhängigkeit von den Dissoziationskonstanten der Säuren und Basen und in 5 Abbildungen die graphische Darstellung der Ergebnisse.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 16—22 (1960). Univ. Exeter, Devon (England). H. Specker

Um die Haltbarkeit von Aluminonlösungen zu verbessern, setzen A. G. Owen und W. J. Price[1] Isopropylalkohol zu und geben folgende abgeänderte *Darstellungsvorschrift* an: Zu einer filtrierten Lösung von 500 g Ammoniumacetat in 1 l Wasser gibt man 80 ml Eisessig, 1 g Aluminon gelöst in 100 ml Wasser, 2 g Benzoesäure gelöst in 300 ml analysenreinem Isopropanol und noch 450 ml Isopropanol und verdünnt mit Wasser auf 2 l. Ferner löst man 10 g Gelatine in 250 ml heißem Wasser, verdünnt mit 500 ml kaltem Wasser, filtriert und füllt zum Liter auf. Zu dieser Lösung läßt man die Aluminonlösung unter gleichmäßigem Rühren fließen. Die klare Lösung ist in dunkler Flasche lange haltbar. Colorimetrische Bestimmungen mit 10—40 μg Al gaben auch nach 1 Monat noch gut reproduzierbare Werte. — Für die *Aluminiumbestimmung* wird als Arbeitsvorschrift empfohlen: Eine Mischung aus 20 ml der Probelösung mit 10—20 μg Al und 2 ml einer 5%igen Thioglykolsäurelösung bringt man auf p_H 2 (m-Kresolpurpur schwach rosa), gibt 1 ml einer 0,1%igen Lösung von „Triton" (Rohm u. Haas, Philadelphia), 10 ml Isopropylalkohol und 15 ml der Aluminonlösung hinzu, mischt, erhitzt 2 min im siedenden Wasserbad und versetzt mit 20 ml Wasser von 20 $\pm$ 1°C. Anschließend erhitzt man wieder 3 min im siedenden Wasserbad, läßt 5 min stehen und kühlt dann auf etwa 30°C ab. Die Lösung versetzt man mit 10 ml Isopropanol, läßt 20 min bei 20°C stehen, verdünnt auf 100 ml und mißt die Lichtabsorption nach 5 min in einer 2 cm-Küvette mit Ilford-Filter No. 604.

[1] Analyst **85**, 221—222 (1960). Magnesium Elektron Ltd., Manchester (England). G. Denk

Quecksilber(II)-chloridlösungen stellt G. Matsuyama[1] für die maßanalytische Bestimmung von Sulfid durch alkalimetrische Titration ein. Durch 25 ml der 0,1 oder 0,01 m $HgCl_2$-Lösung wird H_2S geleitet bis alles gefällt ist. Dann wird 5 min gekocht, und nach dem Abkühlen werden die nach der Gleichung $HgCl_2 + H_2S = HgS + 2\,HCl$ entstandenen H^+-Ionen mit carbonatfreier Natronlauge gegen Methylpurpur bis zum Umschlag nach Grün titriert. Die Schwankungen betragen $\pm$ 0,4%. Statt Methylpurpur kann auch Methylrot, Chlorphenolrot, Bromthymolblau, Phenolrot oder ein p_H-Meter verwendet werden.

[1] Chemist-Analyst **49**, 21 (1960). Union Oil Co., Brea, Calif. (USA). G. Denk

Osmiumtetroxyd wirkt bei *Oxydationsreaktionen in alkalischen Lösungen als Katalysator* nicht nur bei Oxydationen mit *Hexacyanoferrat(III)* sondern auch bei Verwendung von *Hypochlorit*, *Hypobromit*, *Hypojodit*, *Permanganat* oder *Chloramin* berichten F. Solymosi und I. Csik[1] in Fortsetzung früherer Arbeiten[2]. Aus den Versuchen der Verff. geht hervor, daß der leichte Wechsel der Oxydationsstufen des Osmiums für die katalytische Wirksamkeit verantwortlich ist. *Ammoniak* oder *Aminoverbindungen* schwächen die katalytische Wirksamkeit des Osmiumtetroxydes. Auch *Tellurit* und *Tellurat* sind hier Katalysatorgifte.

[1] Chemist-Analyst **49**, 12—13 (1960). Univ. Szeged (Ungarn). — [2] Solymosi, F.: Naturwissenschaften **44**, 374 (1957). — Solymosi, F., u. A. Varga: Anal. chim. Acta **17**, 608 (1957); vgl. diese Z. **163**, 435 (1958). — Vgl. auch diese Z. **163**, 437 (1958); **169**, 374 (1959); **173**, 250 (1960). Klaus Brodersen

Von der 2,3-Butandiamin-N,N,N′,N′-tetraessigsäure konnten R. Belcher, W. Hoyle und T. S. West[1] durch fraktionierte Kristallisation zwei Isomere darstellen, die der dl- und Mesosäure entsprechen und als α- und β-Form bezeichnet werden, da ihre Struktur bisher nicht entschieden werden konnte. Die Verbindungen schmelzen unter Zersetzung bei 211—212°C bzw. 138—151°C. Sie unterscheiden sich ferner in ihrem Vermögen, *Chelatkomplexe mit Kupfer und Cadmium* zu bilden, wobei diese Eigenschaft bei der α-Form stärker ausgeprägt ist.

[1] Talanta (London) **3**, 201—202 (1959). Univ. Birmingham (England). G. Denk

Neue Adsorptionsindicatoren entstehen nach J. A. Bishop[1] durch Kondensation von *Pyromellithsäuredianhydrid* entweder mit 4 Molekülen *Resorcin* (I) oder mit 2 Molekülen Resorcin und 2 Molekülen *Phenol* (II). Zwei weitere durch Bromierung daraus dargestellte Verbindungen sind nicht als Adsorptionsindicatoren geeignet. I gibt mit Cl^-, Br^- und J^- in neutralen oder schwach sauren Lösungen bei der argentometrischen Titration einen guten Umschlag von Gelbgrün bzw. Gelb nach Rosa, dagegen liefert II nur in mindestens 1 n salpetersauren Lösungen, in denen z. B. Dichlorfluorescein schon versagt, einen scharfen Umschlag von Orange nach Purpur, auch bei Gegenwart gefärbter Ionen, wie Cr^{3+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} und Co^{2+}. Mit Bromid, Jodid und Rhodanid wird in einem weiten p_H-Bereich ein guter Umschlag erzielt. Liegen alle 3 Halogenide vor, so wird mit I in schwach saurer Lösung, mit II von 0,05 n salpetersaurer Lösung an ein scharfer Umschlag erhalten. — Zur *Darstellung der Indicatorlösungen* werden 0,1 g in 100 ml Wasser unter Zusatz einiger Tropfen 6 n Natronlauge gelöst.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 221—222 (1960). Coll. of Engng. Newark, N.J. (USA). G. Denk

Murexid als Indicator ist für die verschiedensten titrimetrischen Bestimmungen geeignet, wie F. Sierra und C. Sánchez-Pedreno[1] berichten. — Zur *Bestimmung von Ag^+ mit ÄDTA* wird die ÄDTA-Lösung vorgelegt, nach Zugabe von 1—3 Tr.

gesätt. Murexidlösung in bidest. Wasser und 0,5 ml Boraxpufferlösung (p_H 8,51) wird mit der Silbersalzlösung titriert. Die Farbe schlägt von Rosa nach Violett um, bei höheren Konzentrationen von Violett nach Blau. — *Silber- und Kupferionen werden nebeneinander* bestimmt, indem zuerst die Silberionen mit KBr-Lösung titriert werden. Beim Äquivalenzpunkt wird der Niederschlag gelb. Dann wird die Kupferbestimmung durch Titration mit Barium-ÄDTA-Lösung durchgeführt (18,605 g ÄDTA + 15,775 g Bariumhydroxydlösung im Liter). Die Farbe ändert sich von Grün nach Violett. Der p_H-Wert der Lösung darf nicht unter 2 liegen. — Bei der *Bestimmung von Silberionen mit Halogeniden* werden 1—5 Tr. Indicator zugegeben. Der Umschlagspunkt ist am Farbumschlag des violetten Niederschlags nach Gelb bei Titration mit Jodid oder Bromid und nach Rosa bei Chlorid zu erkennen. — Bei der umgekehrten Titration von Bromid mit Silbernitratlösung ist der Äquivalenzpunkt erreicht, wenn der Niederschlag violett wird.

[1] An. Soc. españ. Fisíca Quím., Ser. B, **56**, 5—14 (1960). Univ. Murcia. Inst. „Alonso Barba" del Real Patronato „Juan de la Cierva" de Investigacion Tecnica (Spanien). IRMGARD PFITZER

Das polarimetrische Zusatzgerät Modell D nach Keston zum Beckman DU-Spektralphotometer wird von K. G. POULSEN[1] für Messungen der Rotationsdispersion ausführlich und kritisch untersucht. Das Gerät ergibt im normalen Teil der Rotationsdispersionskurve, besonders auch für farbige Lösungen, gute Werte. Allerdings sind mehrere Korrekturgleichungen notwendig. (Ableitungen im Original). Als Verbesserung schlägt der Verf. Nicolsche Prismen für die in der Keston-Anordnung[2] verwendeten Polarisationsfilter vor. Es läßt sich dann wegen der größeren Durchlässigkeit mit kleinerem Spalt und damit kleinerer Bandbreite messen, wodurch der augenblickliche Fehler von 2% verbessert und der Meßbereich erweitert werden kann.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 410—413 (1960). Univ. Los Angeles, Calif. (USA). — [2] KESTON, A. S., u. J. LOSPALLUTO: Federation Proc. **12**, 229 (1953). H. SPECKER

Über die Verwendung des „Voludeprimators" zur Volumenmessung von Gasen berichtet M. SÉNÈS[1]. Der Apparat, der 1957 entwickelt wurde, besteht aus Druckminderer, Differentialmanometer, Hg-Manometer, Thermometer, Densimeter und ggf. einem Planimeter. Er dient zur Messung strömender, unter Druck stehender Gase im technischen Ausmaß, hauptsächlich in der Erdölindustrie.

[1] Chim. analytique **42**, 136—145 (1960). Service Instr. Mesure (Frankreich).
G. DENK

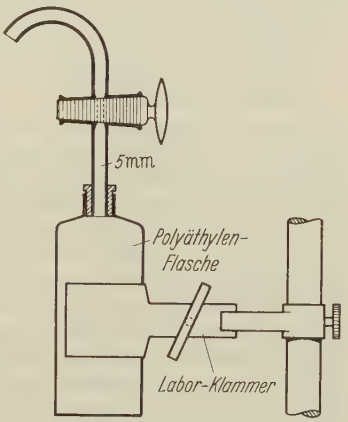


Abb. 1. Anordnung zur Lösungsmittelextraktion nach STEELE

Eine sehr einfache Anordnung zur Abtrennung von Lösungsmitteln, die leichter als Wasser sind, bei extraktiven Trennungen beschreibt T. W. STEELE[1]. Durch den Stopfen einer einfachen Polyäthylenflasche (Abb. 1) führt man ein mit Hahn versehenes gebogenes Glasrohr und drückt nach dem Schütteln und Absitzen der beiden Phasen das Gefäß mit einer einfachen Laborklammer zusammen, bis die Grenzschicht der organischen und wäßrigen Phase den Hahn erreicht hat. Die genaue Einstellung der Phasengrenzschicht kann

durch leichten Druck mit den Fingern bewirkt werden. Ebenso läßt sich durch Lockerung der Klammer neues Lösungsmittel wieder einfüllen. Diese höchst einfache Apparatur hat sich bei der extraktiven Abtrennung von Eisen mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln sehr gut bewährt.

[1] Analyst **85**, 153—154 (1960). Univ. Johannesburg (Südafrika). H. SPECKER

II. Analyse anorganischer Stoffe

Literatur. G. JANDER und H. WENDT: *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie (mit Ausnahme der quantitativen Analyse).* 3. neubearbeitete Aufl. XIX, 421 Seiten mit 47 Abbildungen, 4 Tafeln mit 24 Kristallbildern und einer mehrfarbigen Spektraltafel. Verlag S. Hirzel, Stuttgart 1959. Preis Ganzleinen 22,— DM.

Schon kurze Zeit nach dem Erscheinen der 2. Auflage des bekannten Lehrbuches von JANDER-WENDT[1] wurde eine Neuauflage notwendig. Die Verff. haben dies zum Anlaß genommen, ihr Werk gründlich zu überarbeiten, zu erweitern und z. T. neu zu gliedern. Bestimmend war dabei der Gedanke, theoretische Erkenntnisse zur Erlangung einer besseren Übersicht an die Spitze zu stellen. So sollen die Kapitel „Periodensystem", „Chemisches Gleichgewicht", „Theorie der Komplexe", „Kolloidchemie" und andere dem jungen Chemiker feste Begriffe beibringen und ihn an eine klare Ausdrucksweise gewöhnen. Als weitere Neuerung ist die starke Berücksichtigung der Halbmikroarbeitstechnik zu begrüßen, die ja immer mehr in die Praxis Eingang findet. Dabei ist es möglich gewesen, die Makroverfahren so ausführlich wie bisher zu behandeln, so daß der Benutzer zwischen beiden Verfahren wählen kann. Wertvoll sind die Abschnitte über Anwendung und Wirkungsweise der organischen Spezialreagentien, über Ionenaustauscher und Papierchromatographie und nicht zuletzt die immer wieder eingestreuten Bemerkungen über Arbeitsschutz und Giftgefahren. Der präparative Teil ist aus dem laufenden Text herausgenommen und unter speziellen Gesichtspunkten zusammengefaßt. Es besteht kein Zweifel, daß das Lehrbuch von JANDER-WENDT auch in der neuen Auflage weite Verbreitung finden wird.

[1] Besprechung der 2. Aufl. vgl. diese Z. **150**, 192 (1956). H. KURTENACKER

Alkalien. H. KOCH[1] überprüft die allgemein üblichen *Verfahren zur Trennung der Alkalien* und findet, daß die gravimetrischen Werte bei der Trennung eines *K-Na-* oder eines *Rb-Na*-Gemisches mit Platinchlorwasserstoffsäure nach FRESENIUS zwar innerhalb der Fehlergrenzen ($\pm$ 1%) gut übereinstimmen; aber die Aktivitätsmessung bei Verwendung von ^{24}Na und ^{86}Rb zeigt, daß bei der K-Na-Trennung immer ein Teil der Natriumaktivität im Kaliumchloroplatinat bleibt und beim ausgefällten Platin gefunden wird (Fehler 0,9—5,9% bezogen auf Na); bei der Rb-Na-Trennung ist dieser Fehler nicht ganz so hoch (0,1—4,8% bezogen auf Na). Die Ergebnisse der radiometrischen K-Na-Trennung (0,2—3,8% bezogen auf Na) und der Rb-Na-Trennung (0,1—2,8% bezogen auf Na) nach der Perchloratmethode entsprechen den obigen. Bei der K-Na-Trennung nach der Kalignost-Methode werden durchschnittlich 0,2—1,2% der ^{24}Na-Aktivität beim Kalium gefunden. Eine Überprüfung der Li-Na-Trennung unter Verwendung von ^{24}Na mit n-Amylalkohol nach GOOCH (a), mit Isopropylalkohol nach WINKLER (b) und mit Salzsäure-Alkohol-Äther-Gemisch nach WELLS und STEVENS (c) zeigt, daß bei der Trennung von 70 mg Natrium und 70 mg Lithium nach (a) 0,5%, nach (b) 1,0% und nach (c) 1,0—2,0% Natrium durchschnittlich beim Lithium gefunden werden. — Dagegen kann man *Natrium nach der Isotopenverdünnungsmethode* in Alkali-

gemischen quantitativ bis $< 10^0/_{00}$ genau auf einfache Weise bestimmen. Bei Verwendung von trägerfreiem Natrium-24 gilt:

$$X_{NaClO_4} = \frac{\text{Zählrate des zugesetzten Stoffes}}{\text{Zählrate des abgeschiedenen } NaClO_4} \cdot \text{g abgeschied. } NaClO_4,$$

wobei X die gesuchte Substanzmenge ist. Man stellt dazu die Perchlorate dar und extrahiert Natrium, Lithium und die Erdalkalien mit Essigester; nach dem Abdampfen des Lösungsmittels kann das Präparat bei Abwesenheit von Lithium und Erdalkalien gleich gemessen werden, bei Anwesenheit dieser Substanzen kann man das Gemisch durch Extraktion mit Isobutanol, Äther oder n-Butanol trennen. — *Ausführung. Natriumbestimmung in Abwesenheit von Li und Erdalkalien.* Man versetzt die konz. Analysenlösung, die eine bekannte ^{24}Na-Aktivität enthält, mit einem Überschuß an $20^0/_0$iger Perchlorsäure, dampft zur Trockne ein und entfernt den Perchlorsäureüberschuß durch Erhitzen auf 250° C. Das erkaltete Gemisch behandelt man mit 10 ml reinem Essigester, filtriert den Niederschlag ab und dampft die Lösung auf einem Meßschälchen ein, das man noch 10 min lang auf 350° C erhitzt. Nach dem Abkühlen und Wägen wird die Aktivität gemessen. Es sollen mindestens 10 mg Natrium in der Probe enthalten sein. — *Na-Bestimmung in Gegenwart von Lithium und Erdalkalien. a) Trennung mit Isobutylalkohol.* Das Perchloratgemisch wird zur Abtrennung von Lithium und den Erdalkalien 3mal in der Kälte mit etwa 10 ml Isobutanol behandelt, und das zurückbleibende ungelöste Natriumperchlorat getrocknet, auf 350° C erhitzt, gewogen und gemessen. — *b) Trennung mit Äther.* Bei Anwesenheit von Erdalkalispuren neben Lithium und Natrium wäscht man die Perchlorate 2—3mal unter Umrühren mit 25—50 ml Äther aus; das ungelöste Natriumperchlorat wird wie oben weiter behandelt. — *c) Trennung durch n-Butanol.* Man löst das Perchloratgemisch in warmem n-Butanol, das etwa $2-5^0/_0$ Salzsäure enthält. Durch Erhitzen der Lösung zum Sieden hydrolysiert das Natriumperchlorat, es fällt Natriumchlorid aus, die Lösung wird abdekantiert, der Niederschlag mit n-Butanol gewaschen und getrocknet. Man erwärmt das Natriumchlorid kurz auf etwa 400° C und bringt es zur Messung. Die Anwesenheit von Phosphat stört die Bestimmung nicht, die sich als Schnellverfahren für industrielle Serienanalysen, z. B. in der Kaliindustrie, eignet.

[1] Kernenergie **3**, 315—320 (1960). Inst. f. angew. Radioaktivität, Leipzig.

Liselott Johannsen

Lithium, Natrium und Kalium, die an den Kationenaustauscher Amberlite IR 120 (H-Form, 4,1 ml in 11,5 cm hoher Schicht) gebunden sind, werden nach T. Nozaki und K. Manabe[1] durch 0,2 n Salzsäure, die 10 Vol-$^0/_0$ Methanol enthält (zuerst *Lithium*, dann *Natrium*) und dann durch 0,5 n Salzsäure (*Kalium*) eluiert. Nach dem Vertreiben der Salzsäure aus den Eluaten auf dem Sandbad werden die Rückstände in Wasser gelöst, und das Chlorid wird nach dem Verfahren von Iwasaki u. Mitarb.[2] colorimetrisch bestimmt. 30—500 μg *Natrium* können so mit einem Fehler von weniger als $10^0/_0$ indirekt bestimmt werden. Bei *Kaliummengen* von unter 100 μg beträgt der Fehler manchmal mehr als $10^0/_0$. Mehr als 20 μg Lithium können bestimmt werden. Um *Natrium und Kalium in Flußwasser* zu bestimmen, werden 50 ml mit verd. Salzsäure eingedampft. Die Lösung des Rückstandes in 2—3 ml konz. Salzsäure wird auf eine Säule mit 10 ml Dowex 1×8 gebracht. Den Durchlauf und etwa 10 ml 10,5 n Salzsäure zum Nachwaschen verdampft man zur Trockne. Die Lösung des Rückstandes in 5 ml Wasser, dem 1 Tr. 2 n Salzsäure zugesetzt worden ist, wird nach dem beschriebenen Verfahren analysiert.

[1] Jap. Analyst **9**, 316—319 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Ehime Univ. und Niihama Techn. Hochschule (Japan). — [2] Iwasaki, I., S. Utsumi u. T. Ozawa: Bull. Chem. Soc. Japan **25**, 226 (1952); diese Z. **141**, 291 (1954). R. Klement

Kalium. *Die Empfindlichkeit des Kaliumnachweises durch Bildung des Tripelsalzes $K_2CuPb(NO_2)_6$* läßt sich nach A. V. Pavlinova, M. V. Korotun und A. E. Procenko[1] bis zu einer Nachweisgrenze von 0,9 μg dadurch steigern, daß man die Konzentration der Reagenslösung erhöht. Der Nachweis von 0,9 μg Kalium in 1 Tr. (Grenzverdünnung 1 : 10300) gelingt mit Hilfe folgenden Reagenses: 25 g Bleiacetat, 6 g Kupferacetat und 40 g Natriumnitrit unter Zusatz von 2 ml 30%iger Essigsäure gelöst in 150 ml Wasser.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 124 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Černovic (UdSSR). H. Wunderlich

Die quantitative Kaliumbestimmung durch Messung der β-Aktivität von ^{40}K ist nach M. Rösseler[1] auch in festen Proben innerhalb von 20—60 min mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,6% K_2O möglich, wenn die Messungen im Bereich der Sättigungsdicke (> 0,4 g/cm²) ausgeführt werden. Das zunächst bei 120° C getrocknete Kalisalz wird auf eine Korngröße von 0,1—0,4 mm zerrieben, um die durch unterschiedliche Korngrößen auftretenden Fehler auszuschalten, und zur Aktivitätsmessung um ein Eintauchzählrohr gegeben und festgestampft. Bei einer aktiven Länge des Zählrohres von 95 mm und einem Durchmesser von etwa 14,3 mm sind zur Erreichung der Sättigungsdicke bei maximaler Zählausbeute etwa 60—70 g Analysensubstanz erforderlich, auf deren genaue Einwaage jedoch verzichtet werden kann. Die in den Kalisalzen enthaltenen Fremdsalze ($MgCl_2$, NaCl u. a.) haben bei der geforderten Genauigkeit keinen merklichen Einfluß auf die Impulsrate, da sich die mittlere Massenzahl der Kationen nicht wesentlich von der des Kaliums unterscheidet. An Hand der aus einem Gemisch von KCl und NaCl hergestellten Eichkurve kann der jeder Impulsrate entsprechende K_2O-Gehalt direkt abgelesen werden. Die nach der vorgeschlagenen radiometrischen Methode erhaltenen Werte zeigen in allen Fällen eine gute Übereinstimmung mit Parallelwerten, die nach der Perchloratmethode erhalten wurden.

[1] Kernenergie **3**, 388—390 (1960). Inst. f. Radioaktivität, Leipzig. A. Spang

Zur Kupferbestimmung mit Anthranilsäure benutzen G. H. Aylward, J. L. Garnett, J. W. Hayes und S. W. Law[1] ein Tritium dotiertes Reagens und führen die Titration mit radiometrischer Anzeige aus. Ein Vergleich der radiometrischen mit der amperometrischen Titration von 10,0 mg Cu in 50 ml mit Acetatpuffer auf p_H 4,6 eingestellter Lösung zeigt die geringere Fehlerbreite bei der radiometrischen Anzeige. Bezüglich des Analysenverfahrens wird auf die Methode von Wilzbach[2] verwiesen.

[1] Chem. and Ind. **1960**, 560—561. Univ. Sydney (Australien). — [2] Wilzbach, K. E., L. Kaplan u. W. G. Brown: Science (Lancaster, Pa.) **118**, 522 (1953).
A. Spang

Zur colorimetrischen Bestimmung von Silber benutzen A. L. Geršuns und L. Z. Kalmykov[1] *Kupferthiuramat* als Reagens. Die Empfindlichkeit der Methode beträgt 0,5 μg Silber. Quecksilber und freie Salpetersäure beeinflussen die Ergebnisse. 1000facher Überschuß an anderen Metallen stört die Bestimmung nicht. — *Arbeitsweise.* Die zu untersuchende Bleiprobe wird in Salpetersäure (1 : 1) gelöst. Die Lösung wird bis zur Trübung neutralisiert, zur Klärung mit Essigsäure versetzt, und weiter behandelt wie unten beschrieben. Aufstellung der Eichkurve. 0,0157 g Silbernitrat werden in 1 l Wasser gelöst. Ein aliquoter Teil wird bis 15 ml mit Wasser ergänzt und mit 10 ml Reagenslösung (siehe unten) extrahiert. Die organische Phase wird nach Zentrifugieren gemessen (Konzentrationsbereich 10—150 μg Ag/ml). *Reagenslösung.* Je 150 ml der gesätt. Lösungen von Thiuram und Kupfersulfat in 50%igem Äthylalkohol werden vermischt. Nach 48 Std wird das

Kupfer-thiuramat (0,07 g) mit Wasser und Alkohol gewaschen, getrocknet und in soviel Benzol gelöst, daß die Extinktion etwa 1 beträgt. Das Absorptionsmaximum liegt bei 435 nm.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 152—153 (1960) [Russisch]. Staatl. Univ., Wiss.-Forsch. Inst. f. Chem., Charkov (UdSSR). DAMJANA VUKANOVIĆ

Die Abtrennung der Erdalkalien und Magnesium von Aluminium in Gegenwart von Phosphat führen F. KRLEŽA, M. SAVIĆ und J. KIĆANOVIĆ[1] in homogener Lösung durch. Das Ammoniak zur Fällung von Al wird durch Hydrolyse aus Harnstoff freigemacht. Zu 10 g Ammoniumnitrat gibt man ein gemessenes Volumen der zu untersuchenden Lösung, die die Metalle als Nitrate enthält, und füllt nach Zugabe von etwa 1,5 g Harnstoff auf 200 ml auf. Es wird 3 Std auf 90° C erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt, der p_H-Wert gemessen (er soll jetzt 6,6 -7,1 betragen) und filtriert. Man wäscht den Niederschlag mit etwa 400 ml 2%iger Ammoniumnitratlösung nach und bestimmt die Erdalkalien sowie Mg im Filtrat. Bei der Abtrennung von Mg, Ca, und Sr darf die Phosphatkonzentration das Verhältnis $Al_2O_3 : P_2O_5 = 4 : 1{,}75$ nicht übersteigen, bei Ba darf es nur 4 : 1 betragen.

Die Methode ist nach F. KRLEŽA[2] auch zur Abtrennung *der Erdalkalien und Magnesium von Eisen in Gegenwart von Phosphat* geeignet. Der optimale p_H-Bereich ist 6,5—7, das Verhältnis $Fe_2O_3 : P_2O_5$ darf bei Ba 4 : 0,65, bei Sr und Ca 4 : 1,25 und bei Mg 4 : 2 betragen.

Für die *Abtrennung von Chrom in Gegenwart von Phosphat* erhitzen F. KRLEŽA, J. KIĆANOVIĆ und V. MARKOVIĆ[3] die auf 150 ml verdünnte Lösung, der 10 g Ammoniumnitrat und genügend Harnstoff zugesetzt worden sind, 3 Std nahe zum Sieden. Der p_H-Wert soll nahe bei 6,5 liegen. Das Verhältnis $Cr_2O_3 : P_2O_5$ soll für Mg, Ca, Sr bzw. Ba die Werte 4 : 2, 4 :1,25, 4 : 1,1 und 4 : 0,25 nicht übersteigen.

F. KRLEŽA[4] beschreibt in einer weiteren Arbeit die *Trennung von Aluminium, Eisen und Chrom von den Erdalkalien und Magnesium.* DasVerhältnis $Y_2O_3 : XO$ (Y = Al, Fe, Cr; X = Mg, Ca, Sr, Ba) darf von 1 : 2 bis 2 : 1 variieren.

[1] Glasnik društva hem. i teh. NRBiH **5**, 55—63 (1956). Univ. Sarajevo (Jugoslavien). — [2] Glasnik društva hem. i teh. NRBiH **6**, 34—40 (1957). — [3] Glasnik društva hem. i teh. NRBiH **6**, 41—47 (1957). — [4] Glasnik društva hem. i teh. NRBiH **7**, 37—43 (1957). MARGOT ZIMMERMANN

Bei der komplexometrischen Bestimmung von Calcium und Magnesium verwendet L. A. VOLF[1] das *Natriumsalz der 2,3-Dimercaptopropansulfonsäure („Unithiol")* als Maskierungsmittel für Hg^{2+}, Pb^{2+} und Zn^{2+}. Die gebildeten Komplexe sind unter den Bedingungen der Calciumtitration stabil und flocken nicht aus. Man versetzt 10 ml der zu titrierenden Lösung mit 10—20 ml 0,25%iger Unithiollösung.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 1438—1439 (1959) [Russisch]. Kirov-Textilinstitut, Leningrad (UdSSR). H. WUNDERLICH

Scandium. B. S. CYVINA und O. V. KON'KOVA[1] untersuchen die Metallindicatoren Murexid, Xylenolorange, Methylthymolblau und Alizarin S/Indigocarmin auf ihre Eignung zur komplexometrischen Bestimmung von Scandium und halten Murexid für den bestgeeigneten Indicator. Die komplexometrische Titration wird bei p_H 2,6 durchgeführt und wird von den Seltenen Erden wenig gestört. Die von anderen Autoren empfohlene Abtrennung des Scandiums durch Fällung mit Ammoniumtratrat gelingt nicht in Gegenwart von Th, Zr, Al und Ti. Die Titration mit ÄDTA wird gestört durch Cu, Ni, Fe, Zn und mehr als 1% Thorium. — *a) Bestimmung von Scandium neben weniger als 1 mg Thorium.* Die Probelösung, welche höchstens 10 mg Seltene Erden und 5 mg Titan enthält, wird mit Ammoniak (1 : 3)

neutralisiert (Kongopapier) und mit 10 ml Pufferlösung (p_H 2,6; 35 g Natriumacetat und 35 ml konz. Salzsäure in 2 l) versetzt. Dann verdünnt man auf 50 ml, gibt den Murexidindicator zu und titriert mit 0,05 m ÄDTA-Lösung. — *b) Neben mehr als 1 mg Thorium.* Die salzsaure Lösung wird mit 10—15 ml konz. Salpetersäure versetzt und auf dem Sandbad auf 5 ml eingeengt. Dann versetzt man mit 10 ml Wasser und — unter Rühren — mit 15 ml einer 10%igen Lösung von Kaliumjodat in Salpetersäure (1 : 2). Danach gibt man noch 30—40 ml einer 0,8%igen Lösung von Kaliumjodat in Salpetersäure (1 : 20) zu, beläßt bei zeitweiligem Rühren 15 min auf dem Wasserbad und dekantiert nach Erkalten durch ein Filter ab. Der Rückstand wird einmal mit 30 ml und einmal mit 10 ml der 0,8%igen Kaliumjodatlösung (siehe oben) gewaschen, wobei durch das gleiche Filter filtriert wird. Dann wird der Niederschlag auch auf das Filter gebracht, dort noch 4—5mal mit der Waschlösung gewaschen, getrocknet, geglüht und ausgewogen. Die vereinigten Filtrate werden mit Ammoniak bis zur bleibenden Trübung versetzt, diese wird mit einigen Tropfen Salzsäure beseitigt. Dann wird 5—10 min gekocht, um das Kohlendioxyd auszutreiben; anschließend neutralisiert man mit Ammoniak (1 : 1) gegen Phenolrot und gibt noch 1 ml Ammoniak im Überschuß hinzu. Die Lösung mit dem ausfallenden Niederschlag wird zum Sieden erhitzt und heiß durch ein grobes Filter gegeben. Der Filterrückstand wird 7—10mal mit einer 2%igen Lösung von Ammoniumchlorid (einige Tropfen Ammoniak enthaltend) gewaschen, bis 5 ml des Filtrats nach Ansäuern mit Salzsäure auf Zugabe von einigen Kaliumjodidkristallen nur noch schwach gelb gefärbt werden. Der Niederschlag wird mit 10—15 ml heißer Salzsäure (1 : 3) aufgenommen und mit einigen Kristallen Kaliumjodid versetzt. Das gegebenenfalls freiwerdende Jod wird durch Kochen vertrieben. Die klare, farblose Lösung wird auf 100 ml aufgefüllt und der Gehalt an Scandium in einem aliquoten Teil wie unter a) bestimmt. Zur Korrektur von Verlusten durch Mitfällung bei Abtrennung der Jodate empfehlen Verff. eine Eichkurve aufzustellen.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 1430—1435 (1959) [Russisch]. Staatl. Forschungs- und Projekt.-Inst. f. d. Industrie der seltenen Metalle (UdSSR).

H. Wunderlich

N-Benzoylphenylhydroxylamin(I) als Fällungsmittel für Scandium empfehlen I. P. Alimarin und C. Jun-Sjan. Der in schwach saurer, acetatgepufferter Lösung (p_H 5,4—5,6) ausfallende Niederschlag (I: Sc = 3 : 1) kann bei 800—900° C geglüht und als Sc_2O_3 ausgewogen werden, läßt sich aber auch mit Isoamylalkohol (oder n-Butanol, Amylacetat, Benzol, Chloroform) extrahieren. Nach Rückextraktion mit 1—2 n Salzsäure kann Scandium nach einer der üblichen Methoden bestimmt werden. Auf diese Weise ist eine Trennung von den Seltenen Erden möglich, da diese bei p_H 5,4—5,6 nicht mitextrahiert werden. Da Zirkonium und Titan bereits in 5 n Salzsäure mit I ausgefällt und extrahiert werden können, ist auf diesem Wege auch eine Trennung dieser Metalle möglich.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 1435—1437 (1959) [Russisch]. Lomonossow-Univ. Moskau (UdSSR).

H. Wunderlich

Zur Abtrennung geringer Galliummengen von großen Mengen Zink benutzen J. P. Alimarin, E. P. Cincevič und A. N. Gorochova[1] die von ihnen beschriebene Eigenschaft[2] des Indiums und Galliums, mit Ammoniumcarbonat komplexe Anionen zu bilden, welche dann mit Hilfe eines Anionenaustauschers abgetrennt werden (EDE-10 P, Carbonatform). Umgekehrt lassen sich nach dieser Arbeitsweise kleine Mengen Zink von Gallium mit Hilfe eines Kationenaustauschers (KU-2, Ammoniumform) abtrennen: Die Zink und Gallium bis zu einem Verhältnis 10^4 : 1 enthaltende Lösung wird mit 2 m Ammoniumcarbonatlösung und nach vollständiger Lösung des Niederschlags mit verd. Ammoniak (p_H 9—10) versetzt und

auf die Kolonne gegeben. Gallium wird dann mit 2,5 n Salzsäure eluiert. Umgekehrt gelingt die Trennung Zink von Gallium bis zu einem Verhältnis 1 : 10^4, wenn die so behandelte Lösung durch eine mit Kationit KU-2 gefüllte Trennsäule geschickt wird.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 144—145 (1960) [Russisch]. Lomonossow-Univ. Moskau (UdSSR). — [2] Alimarin, I. P., E. P. Cincevič u. V. P. Burlaka: Zavodskaja Laborat. **25**, 1287 (1959). H. Wunderlich

Die Abtrennung des Galliums von anderen Metallen (z. B. Aluminium) führen V. I. Lysenko und E. V. Lisicyna[1] durch Zementation mit Natriumamalgam durch: 0,5—3 g zu untersuchende Aluminiumspäne werden in 80—100 ml 8,5 n Natronlauge gelöst und 20 min zum Sieden erhitzt. Vom Ungelösten wird in einen Filtertiegel abfiltriert und mit 20—25 ml 8,5 n Natronlauge gewaschen. Filtrat und Waschwasser werden dann unter intensivem Rühren 60 min lang bei 55—60° C mit 10—15 ml 0,5%igem Natriumamalgam behandelt. Dann wird vom Amalgam abdekantiert und dieses mit Wasser gewaschen. Zur Bestimmung des abgeschiedenen Galliums wird das Amalgam entweder elektrolytisch (50—100 ml 2—3 n Schwefelsäure, 50° C, Anodenstromdichte: 2 bis 0 Ampere/cm²) oder durch Erhitzen mit 6 n Salzsäure zersetzt. In der nach einer der beiden Methoden erhaltenen sauren Lösung kann das Gallium nach einer der üblichen Methoden bestimmt werden. Aluminium und Chrom stören nicht, Vanadium verhindert die vollständige Abtrennung.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 145—147 (1960) [Russisch]. Berg- und Hütteninst. f. Buntmetalle, UdSSR. H. Wunderlich

Indium und Gallium lassen sich nach A. I. Busev, T. N. Žolondkovskaja und Z. M. Kuznecova[1] mit Hilfe von Diäthyldithiocarbaminat (I) trennen. Gallium fällt mit I im Bereich von p_H 1—8,5 aus, quantitativ bei p_H 2,7—5,0. Der ausfallende Niederschlag kann bei p_H 1,5—5 quantitativ durch Äthylacetat extrahiert werden. 20—30facher Überschuß an Oxalsäure verhindert die Fällung, während Weinsäure und Sulfosalicylsäure weder die Fällung noch die Extraktion beeinflussen. Indium wird von I unter gleichen Bedingungen gefällt und kann dann ebenfalls mit Äthylacetat extrahiert werden. Durch 30fachen Überschuß von Oxalat wird die Fällung jedoch nicht gestört, so daß sich Indium in Gegenwart von Gallium nach Oxalatzusatz ausfällen und extrahieren läßt (p_H 3—5), wobei der Fehler im Mittel $\pm$ 1 bis 3% nicht überschreitet (2 : 1 > In: Ga > 1 : 10). — *Ausführung.* Man versetzt die 2—6 mg In und 2,5—30 mg Ga enthaltende Lösung mit 20—30 mg Natriumoxalat oder Oxalsäure für je 1 mg In oder Ga, neutralisiert mit Ammoniak gegen Methylorange und fällt mit 2—3fachem Überschuß einer 2%igen wäßrigen Lösung von Natriumdiäthyldithiocarbaminat. Man läßt den Indiumdiäthyldithiocarbaminatniederschlag 8—24 Std absitzen, filtriert dann in einen Glasfiltertiegel, wäscht mit Wasser und trocknet bei 105° C bis zur Gewichtskonstanz. Der Umrechnungsfaktor auf In beträgt 0,2050. Im Filtrat kann Gallium als Oxinat bestimmt werden. — Zur Trennung durch Extraktion schüttelt man die mit den Reagentien versetzte Lösung 2 min lang mit 10—30 ml Äthylacetat und trennt die Phasen. Die organische Phase verdampft man auf dem Wasserbad zur Trockne, versetzt mit Salpetersäure (1 : 20), verdampft wieder zur Trockne, löst den Rückstand in wenig Wasser und fällt Indium als Oxinat. Die wäßrige Phase wird ebenfalls eingedampft, worauf das Gallium als Oxinat gefällt wird.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 49—56 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lomonossov-Univ. Moskau (UdSSR). H. Wunderlich

Zur Trennung von Blei-212 vom Thorium, das im Gleichgewicht mit seinen Folgeprodukten steht, hat T. T. Gorsuch[1] schon früher[2] den Austauscher De-Acidite FF vorgeschlagen und das ^{212}Pb mit 8 n Salzsäure eluiert. Nach neueren

Untersuchungen kann mit Vorteil auch dest. Wasser als Eluant verwendet werden. Hierzu wird eine mit De-Acidite FF-Anionenaustauscher gefüllte Säule von $10 \times 1{,}5$ cm zunächst mit 2 n Salzsäure beschickt, dann mit 50 ml einer 10 g Th enthaltenden 2 n HCl-Lösung beladen und schließlich mit 25 ml 2 n Salzsäure gewaschen. Die angeführten Abb. zeigen, daß ein kleines Volumen dest. Wasser zum Eluieren des ^{212}Pb ausreicht und dessen Abfallkurve gerade verläuft.

[1] Analyst **85**, 225—226 (1960). Radiochem. Centre, Amersham, Bucks. — [2] Gorsuch, T. T.: Analyst **84**, 171 (1959); vgl. diese Z. **174**, 311 (1960). A. Spang

Über die komplexe Bindung der NO-Gruppe stellt D. J. Morgan[1] Betrachtungen hauptsächlich an Hand von Literaturangaben an. In den meisten stabilen Verbindungen ist NO als + oder — geladenes Ion gebunden, dagegen enthalten möglicherweise einige wenig beständige Verbindungen NO als neutrale Gruppe. So gibt das analytisch verwendete $Na_3[Fe^{II}(CN)_5 \cdot NH_3]$ mit Nitrosoverbindungen bei Gegenwart von Spuren salpetriger Säure eine purpurfarbene Lösung, in der wahrscheinlich das nicht isolierbare $[Fe^{II}(CN)_5NO]^{3-}$ mit kovalent gebundener NO-Gruppe enthalten ist.

[1] Talanta (London) **3**, 113—117 (1959). British Nylon Spinners Ltd., Pontypool, Monmouthshire (Großbritannien). G. Denk

Die Sulfide von Arsen, Quecksilber, Rhenium, Antimon und Molybdän haben I. K. Taimni und S. N. Tandon[1] mit dem *Natriumsulfidreagens*[2] gefällt und *thermogravimetrisch* untersucht. Die Verff. stellen fest, daß sich bei der üblichen Trocknung und Wägung der gefällten Sulfide keine analytischen Fehlresultate ergeben.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 34—37 (1960). Univ. Allahabad (Indien). — [2] Taimni, I. K., u. Mitarb.: Vgl. diese Z. **143**, 292—294 (1954); **145**, 34 (1955); **147**, 145 (1955); **150**, 279 (1956); **152**, 446 (1956); **154**, 42 (1957); **157**, 367, 448 (1957); **161**, 372 (1958); **162**, 375 (1958); **169**, 38 (1959); **173**, 160 (1960); **174**, 131 (1960). Klaus Brodersen

Die visuelle Titration von Vanadium(II)-salzen mit Eisen(III)-ammoniumsulfat wurde von M. Matrka und Z. Ságner[1] untersucht. Es wurde experimentell nachgewiesen, daß Methylenblau, Lauthsches Violett, Ammoniumthiocyanat und andere Redoxindicatoren mit einem E_0-Wert der positiver als $-0{,}1$ V (gegen die gesätt. Kalomelelektrode) ist, sich hierfür nicht eignen. Brauchbar sind hingegen *Safranin T* und *Neutralrot*. Das Verfahren hat Interesse bei der reduktometrischen Bestimmung gewisser schwer reduzierbarer organischer Verbindungen, wobei mit einem Überschuß an Vanadium(II)-salz umgesetzt wird und der unverbrauchte Rest neben den entstandenen Verbindungen von V^{III} und V^{VI} durch Titration mit Fe^{III} ermittelt werden soll.

[1] Chem. Průmysl **9**, 526—527 (1959) [Tschechisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Forsch.-Inst. organ. Synthesen, Pardubice-Rybitví (ČSR). H. Freytag

Die Bestimmung von Niob in Gegenwart von Tantal beschreiben P. Senise und L. Sant'Agostino[1]. Hierbei wird das Niob mit Methylisobutylketon extrahiert und mit Hilfe von Phenylfluoron photometrisch bestimmt. Bei dem Absorptionsmaximum von 502 nm wird das Beersche Gesetz zwischen 0,2 und 2,0 μg Nb/ml befolgt. Tantal wird bei den gegebenen Bedingungen nicht mitextrahiert und reagiert auch nicht mit Phenylfluoron in organischer Lösung. Es kann quantitativ aus der wäßrigen 2%ig-fluorwasserstoffsauren Phase mit Methylisobutylketon extrahiert und nach Luke bestimmt werden. — *Ausführung.* Gemische aus Niobpentoxyd und Tantalpentoxyd werden im Platintiegel mit überschüssigem Kaliumpyrosulfat geschmolzen, und die Schmelze mit einem Gemisch aus 10% Schwefelsäure und

10% Weinsäure gelöst. Zu 1,0 ml dieser Lösung, die vorzugsweise 5—15 µg Niob enthält, gibt man 2,0 ml konz. Salzsäure (D 1,18), extrahiert 1mal mit 1 ml und 2mal mit 0,7 ml Methylisobutylketon unter heftigem Schütteln. Zu den Extrakten gibt man in einem 10 ml-Kolben 3,0 ml alkoholische Phenylfluoronlösung (siehe unten), füllt mit Äthanol auf und mißt bei 502 nm. — *Phenylfluoronlösung.* 0,02% Phenylfluoron in einem Gemisch aus 95 ml Äthanol und 5 ml Schwefelsäure (1 : 6).

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 296—297 (1960). Univ. São Paulo (Brasilien).
LISELOTT JOHANNSEN

Die Abtrennung des Niobs und Tantals von Titan führen V. T. ATHAVALE, V. P. M. MENON und C. VENKATESWARLU[1] mit ÄDTA und Oxalsäure in ammoniakalischer Lösung durch, wobei Titan als Komplexverbindung gelöst bleibt, während die beiden anderen Metalle als Oxydhydrate ausfallen. — *Ausführung.* Man schließt das Oxydgemisch durch Schmelzen mit 5 g $KHSO_4$ auf, extrahiert nach dem Erkalten mit 150 ml heißer 10%iger Oxalsäurelösung, gibt 5 g ÄDTA (Dinatriumsalz) als 10%ige wäßrige Lösung und 50 ml gesätt. Ammoniumchloridlösung hinzu, verdünnt auf etwa 350 ml und kocht. Dann macht man mit Ammoniak vorsichtig gegen Phenolphthalein alkalisch, kocht 5 min weiter, gibt Filterschnitzel hinzu, läßt 15—20 min auf dem siedenden Wasserbad stehen, filtriert und wäscht mit einer heißen Lösung von 6 g Oxalsäure, 2 g ÄDTE und 100 ml gesätt. NH_4Cl-Lösung im Liter, die mit Ammoniak gegen Phenolphthalein alkalisch gemacht wurde. Den Rückstand verglüht man zu R_2O_5 oder löst ihn wieder auf und fällt noch einmal in gleicher Weise.

[1] Analyst **85**, 208—211 (1960). Atomic Energy Establ., Trombay, Bombay (Indien).
G. DENK

Einen neuen Nachweis für Peroxyde gibt N. BLUMENKRANTZ[1] bekannt. Der Nachweis beruht darauf, daß Peroxyde mit alkoholischer Carbazollösung in saurem Medium eine grüne Farbe (Max. 620 nm) geben. — *Ausführung.* Zu 1 ml der zu untersuchenden Lösung gibt man 6 ml konz. Schwefelsäure und nach dem Mischen 1 ml Carbazolreagens (frisch zubereitete Lösung von Carbazol in 95%igem Alkohol. 1 mg/ml). Die grüne Farbe tritt sofort auf.

[1] Laboratorio (Granada) **29**, 321 (1960).
IRMGARD PFITZER

Über eine verbesserte Methode zur Bestimmung kleiner Mengen Sulfat berichten P. G. QUARTERMAIN und A. G. HILL[1]. Nach eingehenden Voruntersuchungen wird die *Reduktion* des Sulfates zum Sulfid *mit einem Titan-Phosphorsäurercagens* vorgeschlagen, das durch Auflösen von 5 g metallischem Titan in 200 ml Phosphorsäure p. a. herzustellen ist. 10 ml dieser Lösung + 3 ml Wasser werden vor dem Einsetzen des Analysengutes in einer üblichen Entwicklungsapparatur (50 ml-Kolben) 30 min zum Sieden erhitzt, wobei als Spülgas CO_2 dient. Die Analysensubstanz kann nun in die abgekühlte Apparatur eingebracht werden, deren Vorlage 3 ml 50%ige Natronlauge und 2 ml Wasser enthält. Die CO_2-Strömungsgeschwindigkeit soll etwa 2 Blasen/sec betragen. Der Inhalt des Reaktionskölbchens wird nun 30 min zum Sieden erhitzt, und die Vorlageflüssigkeit mit möglichst wenig Spülwasser quantitativ in ein Titrierkölbchen übergeführt. Die Titration erfolgt mit 0,001 n Quecksilberacetat-Lösung nach Zusatz von 3—4 Tr. Diphenylthiocarbazon-Indicatorlösung (0,1% in Aceton). 1 ml 0,001 n Quecksilberacetatlösung entspricht 0,096 mg SO_4. Die untere Bestimmungsgrenze liegt bei 10 µg Sulfat; der Fehler beträgt ± 10 µg. Störungen können bei Proben mit oxydierenden Anionen, in Gegenwart von Ba-, Ag- und Hg-Verbindungen, sowie durch weitere in hoher Wertigkeit vorliegende Kationen auftreten.

[1] Analyst **85**, 211—215 (1960). British Drug Houses Ltd., Poole, Dorset (England).
A. SPANG

Jodid läßt sich aus Lösungen, die *Arsenat, Phosphit, Selenit, Tellurit* oder/und *Tellurat* enthalten, mit *Zinkacetat* abtrennen, wenn Mengen von je etwa 50 mg vorliegen, berichten I. K. Taimni und M. Lal[1] in Fortsetzung früherer Arbeiten[2]. Man macht die Probe mit 0,5 g Soda alkalisch, setzt bis zur vollständigen Ausfällung Zinkacetatlösung[2] zu, erhitzt bis fast zum Sieden, hält 15 min lang heiß, kühlt ab, filtriert und wäscht mit Wasser. Das Jodid befindet sich im Filtrat. — *Rhenium* kann auf die gleiche Weise durch Fällung der Zinksalze von *Arsenat, Tellurit* und *Tellurat* von diesen Anionen getrennt und im Filtrat erhalten werden.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 236—238 (1960). Univ. Allahabad (Indien). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 1 (1959); vgl. diese Z. **173**, 160 (1960).

Klaus Brodersen

Zur komplexometrischen Bestimmung von Mangan mit ÄGTA und Eriochromschwarz T empfehlen F. Bermejo-Martínez und M. Paz-Castro[1] folgende *Arbeitsweise:* In einen 500 ml-Kolben gibt man einen entsprechenden Teil der Mangan(II)-lösung, verdünnt auf 350 ml, gibt eine Spatelspitze Hydroxylaminchlorhydrat, 1 ml Pufferlösung (p_H 10; 67,5 g Ammoniumchlorid + 570 ml konz. Ammoniak im Liter) und eine Spatelspitze Indicator (homogene Mischung im Verhältnis 1:200 von Eriochromschwarz T und Kochsalz) zu. Die Lösung ist dann weinrot. Man titriert mit ÄGTA-Lösung bis zum Farbumschlag. 80% der Maßlösung werden schnell, der Rest wird langsam zugegeben. Der prozentuale Fehler liegt bei Mengen von 0,2 bis 10 μg Mangan unter 0,27%.

[1] An. Real. Soc. españ. Física Quím., Ser. B, **56**, 27—30 (1960). Fac. Ciencias. Santiago de Compostela (Spanien).

Irmgard Pfitzer

Zur spektralphotometrischen Eisen(III)-bestimmung mit 2-Thenoyltrifluoroaceton (TTA) verwenden S. M. Khopkar und A. K. De[1] die Methode von R. A. Bolomey und L. Wish[2] in etwas abgeänderter Form. Man bringt 1 oder 2 ml Probelösung, die 25—200 μg Eisen enthalten sollen, mit 0,01 n Salzsäure und 0,01 n Natronlauge auf p_H 2,0, verdünnt auf 25 ml, extrahiert 10 min lang im 250 ml-Scheidetrichter mit 10 ml 0,15 m TTA-Lösung in Benzol, wäscht die wäßrige Phase mit 5 ml Benzol, vereinigt die organischen Phasen, füllt mit Benzol auf 25 ml auf und photometriert bei 460 nm. Die Genauigkeit der Bestimmung soll bei $\pm$ 1% liegen. Bis zu 20 mg Hg^{2+}, Co^{2+} und Cr^{3+} stören nicht, dagegen müssen abgetrennt werden: Ag^+, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Bi^{3+}, Al^{3+}, Ce^{4+}, Th^{4+}, Zr^{4+}, U^{6+}, PO_4^{3-}, Citrat und Tartrat.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 223—228 (1960). Jadavpur Univ., Calcutta (Indien). — [2] J. Amer. chem. Soc. **72**, 4483 (1950).

Klaus Brodersen

Die komplexometrische Bestimmung von Eisen(III) mit ÄGTA und Sulfosalicylsäure beschreiben F. Bermejo-Martínez und M. Paz-Castro[1]. — In einen 250 ml-Kolben gibt man einen entsprechenden Teil der Fe^{III}-Lösung, verdünnt mit dest Wasser auf 150 ml, gibt 1 Tr. 2%ige wäßrige Sulfosalicylsäurelösung zu und titriert mit 0,01 m ÄGTA-Lösung bis zur gelben Färbung. Der p_H-Wert soll möglichst zwischen 3—6 liegen. Bei der Bestimmung von 0,3—6 mg Fe^{III} beträgt der Fehler 0,05—0,25%.

[1] An. Real. Soc. españ. Física Quím., Ser. B, **56**, 25—26 (1960). Fac. Ciencias, Santiago de Compostela (Spanien).

Irmgard Pfitzer

Einen neuen Tüpfelnachweis für 1 μg Palladium in wäßriger Lösung (bzw. 0,5 μg in Chloroform) mit 1%iger Lösung *Phenyl-α-pyridylketoxim* in 95%igem Äthanol als Reagens beschreibt B. Sen[1] in Fortführung früherer Arbeiten[2]. — *Ausführung.* 1. *Palladiumnachweis neben Platinmetallen, Quecksilber(I) und -(II),*

Chromat, Permanganat und Hexacyanoferrat(III). 1 Tr. der schwach sauren Probelösung (mit 0,5 m Sodalösung wenn nötig neutralisiert) wird im 5 ml-Becherglas mit 1 Tr. der Reagenslösung und 10 Tr. Wasser versetzt. Man fügt 0,5—1 ml Chloroform zu, schüttelt und erkennt das Palladium an einer Gelbfärbung des Chloroforms. — 2. *Palladiumnachweis neben Cu^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+} und Ni^{2+}.* 1 Tr. der neutralen Probelösung wird mit 10 Tr. 0,1 m ÄDTA-Lösung versetzt und sonst wie oben behandelt. — 3. *Palladiumnachweis neben Gold.* Man verfährt wie unter 1., setzt jedoch vor der Extraktion Ascorbinsäure zur Reduktion des Goldchelates zu.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 22—24 (1960). State Univ., Baton Rouge, La. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **31**, 881 (1959); vgl. diese Z. **173**, 261 (1960).

Klaus Brodersen

Über die spektralphotometrische Bestimmung von Platin, Rhodium, Palladium, Iridium und Gold berichten F. Pantani und G. Piccardi[1]. Die Verff. versetzen die 0,2 n bromwasserstoffsaure Probelösung mit einer 0,5 m Zinn(II)-bromidlösung in 3 n Bromwasserstoffsäure und photometrieren nach Extraktion in Isoamylalkohol bei 463 nm (für 1—30 mg Platin/l) bzw. bei 427 nm (für 0,1—5 mg Rhodium/l) bzw. bei 450 nm (für 1—10 mg Palladium/l) bzw. nach Erhitzen bei 403 nm (für 0,1—5 mg Iridium/l) bzw. nach Zusatz von Gelatine als Schutzkolloid (0,05%) ohne Extraktion bei 540—550 nm (für 5—50 mg Gold/l). — Zur *Bestimmung von Gold neben den anderen Platinmetallen* extrahiert man aus Bromwasserstoffsäure ohne Zusatz von $SnBr_2$ als $HAuBr_4$ in Äther, Isoamylalkohol oder andere organische Lösungsmittel, trennt die wäßrige Phase mit den Platinmetallen ab und verfährt wie oben weiter. — Zur *Bestimmung von Platin, Rhodium und Palladium neben Iridium* versetzt man mit dem Reagens bei Zimmertemperatur. Hierbei reagiert das Iridium nicht. Im Extrakt lassen sich dann die Platinmetalle, in der wäßrigen Phase nach Erhitzen das Iridium bestimmen. — *Palladium* kann von Platin und Rhodium abgetrennt werden, wenn es vor dem Reagenszusatz nach Zufügen von α-Nitroso-β-naphthol mit Isoamylalkohol extrahiert wird. Platin und Rhodium lassen sich dann wie oben, jedoch mit Fehlern bis zu −7%, bestimmen. — *Rhodium und Platin nebeneinander* werden folgendermaßen bestimmt: Man photometriert die 1 n bromwasserstoffsaure, 1,5 m perchlorsaure und 0,15 m/l Zinn(II)-bromid enthaltende Lösung bei 427 nm und bei 463 nm. Die gemessenen optischen Dichten stehen mit denen für Platin- und Rhodium-Lösungen in folgendem Zusammenhang: $D^{427}_{gemessen} = D^{427}_{Rh} + 0{,}515\, D^{463}_{Pt}$; $D^{463}_{gemessen} = D^{463}_{Pt} + 0{,}595\, D^{427}_{Rh}$. Die Ergebnisse entnimmt man den Eichkurven.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 231—236 (1960). Univ. Florenz (Italien).

Klaus Brodersen

Über die Bestimmung von Bunt- und Platinmetallen nach vorangegangener Trennung von Tellur am Kationenaustauscher berichten N. P. Strel'nikova und G. G. Lyscova[1]. Tellur wird aus 0,01—0,1 n salzsaurer Lösung an dem Kationit KU-2 festgehalten, während die Platinmetalle und andere Metalle in das Filtrat übergehen. Tellur kann mit Ammoniak eluiert werden. Selen wird weder aus saurer noch aus ammoniakalischer Lösung adsorbiert. — *Analysenvorschriften. Trennung der Platinmetalle von Tellur.* Die zu untersuchende Lösung wird mit Salzsäure und 1 g Natriumchlorid versetzt und auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in 100 ml 0,1 n Salzsäure gelöst. Nach Passieren des Kationenaustauschers (KU-2 in H-Form, Durchflußgeschwindigkeit 4—5 ml/min) wäscht man mit 100 ml 0,1 n Salzsäure und Wasser nach. Im Filtrat werden die Platinmetalle colorimetrisch bestimmt. *Die Abtrennung von Selen und Tellur aus dem Gemisch mit Platin, Palladium, Kupfer und Nickel* erfolgt aus ammoniakalischer

Lösung durch KU-1 in NH_4-Form. Tellur und Selen gehen in das Filtrat; Kupfer, Nickel und Palladium werden mit kalter, Platin wird mit heißer Salzsäure (1 : 1) eluiert. — *Trennung von Tellur aus dem Gemisch mit Kupfer, Nickel, Eisen und Blei.* 100—150 ml 0,12 n Salzsäurelösung des Gemisches passieren mit Durchflußgeschwindigkeit von 3—4 ml/min die Säule (Durchmesser 2 cm, Länge 25 cm; KU-1 in H-Form). Zum vollständigen Entfernen von Tellur wäscht man mit 200 ml 10—12%igem Ammoniak und eluiert danach Kupfer, Nickel, Eisen und Blei mit Salzsäure (1 : 1). Die Bestimmung erfolgt colorimetrisch.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 142—144 (1960) [Russisch]. Damjana Vukanović

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Die schnelle Untersuchung von Erzen und ähnlichen Stoffen auf colorimetrischem Wege verbessern A. Neuberger, E. Schöffmann und K. Herkenhoff[1] in einigen Punkten auf Grund einer Stellungnahme des Chemikerausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute zu den früher veröffentlichten Verfahren[2]. Für die Bestimmung von Phosphor, Titan, Kupfer, Vanadium und Kobalt wird die Einwaage von 0,25 g auf 1 g erhöht. Für Silicium, Phosphor, Nickel, Vanadium und Arsen werden außerdem neue Arbeitsvorschriften für 0,25 g Einwaagen gegeben. Die erhaltenen Werte stimmen befriedigend mit denen der klassischen Analyse überein. — *Arbeitsvorschriften.* Alle colorimetrischen Messungen werden mit einer Quecksilberlampe und meist mit 5 cm-Küvetten durchgeführt. *a) 1 g Einwaage.* Man schließt die Probe wie früher beschrieben mit Borax auf, nur verwendet man 5 g Borax und erhitzt 40 min lang zum Schmelzen. Zum Lösen der Schmelze dienen 200 ml Salpetersäure (1 + 9). — *Phosphor* (0,002—0,1%). 50 ml der Probelösung versetzt man mit 10 ml Salpetersäure (D 1,20), 25 ml Natriumfluoridlösung (30 g/l) und 5 ml Ammoniummolybdatlösung (120 g/l) und verdünnt im Meßkolben auf 100 ml. Zu 50 ml davon gibt man unter Umschütteln 0,25 ml Ammoniumvanadatlösung (12,5 g + 100 ml Salpetersäure [D 1,4] in 500 ml) und mißt nach 6 min die Extinktion mit Filter Hg 405 in 5 cm-Küvetten gegen eine Blindlösung der Reagentien. — *Titandioxyd* (0,02—0,7%). Die Bestimmung geschieht wie früher[2] beschrieben. — Bei *Gegenwart von Vanadium* (bis zu 25% und 0,02—1% TiO_2) schüttelt man 25 ml der Probelösung mit 1 ml Weinsäurelösung (400 g/l), 8 ml Ammoniumacetatlösung (500 g/l) und 20 ml einer täglich frisch zu bereitenden Lösung von 3 ml frisch dest. Pyrrolidin, 70 ml Chloroform und 2 ml CS_2, die mit Chloroform auf 100 ml verdünnt wird, 1 min. Nach dem Abtrennen wird die obere Schicht noch 3 mal je 1 min mit jeweils 10 ml Pyrrolidinlösung extrahiert. Nach Zugabe von 4 ml Schwefelsäure schüttelt man 2 mal 1 min mit je 10 ml Chloroform, filtriert die wäßrige Phase, wäscht und verdünnt im Meßkolben auf 50 ml. Je 20 ml davon bringt man in zwei 25 ml-Meßkolben, gibt zum einen 0,5 ml 30%ige Wasserstoffperoxydlösung, füllt beide Lösungen zur Marke auf und mißt die Extinktion. — *Kupfer* (bis 0,3%): 25 ml der Probelösung versetzt man mit 5 ml 3 n Natronlauge, gibt 30 ml Pufferlösung und verfährt weiter wie früher[2] angegeben. — *Vanadium* (0,05—2%). Zu 25 ml der Probelösung gibt man 5 ml NaF-Lösung (30 g/l) und zu weiteren 25 ml eine Lösung aus 30 g NaF + 12 ml 30%iger Wasserstoffperoxydlösung im Liter und mißt die Extinktion der beiden Lösungen gegeneinander mit Filter Hg 546. — *Kobalt* (0,001—0,2%). 10 ml der Probelösung versetzt man mit 5 ml Phosphorsäure (1 + 9), 5 ml einer Lösung von 0,2 g Nitroso R-Salz in 100 ml, 10 ml Natriumacetatlösung (500 g Trihydrat/l) und nach 10 min mit 5 ml Salpetersäure (D 1,40) und kocht 1 min. Eine 2. Lösung wird

ebenso, aber ohne Nitroso R-Salz bereitet. Nach dem Auffüllen im Meßkolben auf 50 ml wird in beiden Lösungen die Extinktion mit Filter Hg 546 gemessen. Mit jeder neuen Reagenslösung wird der Blindwert bestimmt. — *b) 0,25 g Einwaage. Siliciumdioxyd* (bei Gegenwart von > 3% P). Als Einwaage für den Boraxaufschluß wählt man bis zu 15% SiO_2 250 mg, bei 15—30% SiO_2 125 mg und über 30% 62,5 mg. 10 ml der Probelösung versetzt man mit 1 ml einer Lösung von sekundärem Natriumphosphat (30 g/l) und 5 ml Ammoniummolybdatlösung (120 g/l), läßt 1 min stehen, schüttelt 2 min, läßt wieder 2 min stehen, gibt 10 ml Schwefelsäure (1 + 3) hinzu und verdünnt im Meßkolben auf 100 ml. Dann zentrifugiert man die Mischung 30 sec mit 3000 U/min und mißt die Extinktion mit Filter Hg 436. In gleicher Weise wird ein Blindwert bestimmt. — *Phosphor* (0,01—2,3%). Eine Mischung aus 50 ml der Probelösung, 10 ml Salpetersäure[2], 25 ml NaF-Lösung[2] und 5 ml Ammoniummolybdatlösung[2] verdünnt man im Meßkolben auf 100 ml, versetzt 50 ml dieser Lösung mit 0,25 ml Ammoniumvanadatlösung[2] und mißt die Extinktion dieser Lösung und der restlichen 50 ml nach 6 min gegeneinander mit Filter Hg 405. Ebenso wird ein Blindwert ermittelt. — *Nickel* (0,02—15%). Bei einem Nickelgehalt bis 1% verwendet man 20 ml Probelösung, bei 1—5% 10 ml und über 5% 5 ml. Man versetzt die abpipettierte Lösung mit 10 ml Ammoniumcitratlösung (500 g Citronensäure + 500 ml Ammoniak [D 0,91] im Liter), 5 ml Jodlösung (25 g KJ + 12,7 g J_2 im Liter) und nach 1 min mit 20 ml Diacetyldioximlösung (1 g + 500 ml Ammoniak [D 0,91] im Liter), verdünnt im Meßkolben auf 100 ml und mißt nach 20 min die Extinktion mit Filter Hg 546 gegen eine ebensolche Lösung, zu der man statt Diacetyldioxim 20 ml Ammoniak (1 + 1) gegeben hat. — *Vanadium* (0,02—1,25%). 25 ml der Probelösung versetzt man unter Umschütteln mit 10 ml Phosphorsäure (1 + 1), 5 ml Reagenslösung (2 g sekundäres Natriumphosphat + 8 g Natriumwolframat in 100 ml), erhitzt 2 min auf 90° C, verdünnt bei 20° C im Meßkolben auf 100 ml und mißt die Lichtabsorption mit Filter Hg 436 gegen eine ebensolche Lösung, die keinen Reagenszusatz hat. — *Arsen* (0,002—0,1%). 100 ml der Probelösung (bei mehr als 0,06% As nur 50 ml) versetzt man mit 2 ml 70%iger Perchlorsäure, dampft auf 15 ml ein, reduziert die Salpetersäure bei gelinder Wärme mit 10 ml konz. Ameisensäure, die man erst tropfenweise zugibt, engt bis zum kräftigen Rauchen ein, gibt zur Lösung 10 ml Wasser und 2 ml Perchlorsäure, dampft auf 25 ml ein und fügt nach dem Abkühlen 5 ml Salzsäure (D 1,19), 2 ml KJ-Lösung (15 g/100 ml) und 1 ml Zinn(II)-chloridlösung (40 g mit Salzsäure [D 1,12] zu 100 ml gelöst) und erwärmt nach 15 min auf 85° C, bis alles gelöst ist. Die Lösung versetzt man mit 0,2 ml Amylalkohol und 2 g Zink und leitet den entstehenden Arsenwasserstoff in die aus 1 ml $HgCl_2$-Lösung (0,3 g/100 ml), 0,2 ml 6 n Schwefelsäure und 2 ml 0,02 n $KMnO_4$-Lösung bestehende Absorptionslösung, in die die Spitze des Überleitungsrohres eintauchen muß. Nach 20 min bringt man die Absorptionslösung in einen 50 ml-Meßkolben, gibt eine frisch bereitete Lösung aus 2 ml Ammoniummolybdatlösung (1 g + 10 ml H_2O + 90 ml 6 n Schwefelsäure), 2 ml Hydrazinsulfatlösung (0,15 g/100 ml) und 6 ml Wasser zu, erwärmt 15 min auf 80° C, füllt bei 20° C zur Marke auf und mißt die Extinktion mit Filter Hg 578 gegen eine Blindlösung, hergestellt durch Auflösen von 125 g Eisen (As-Gehalt höchstens 0,00005%) mit 100 ml Salpetersäure (1 + 9) unter Zusatz von 2 g Borax und Verdünnen auf 250 ml.

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **31**, 91—96 (1960). Niederrheinische Hütte AG Duisburg. — [2] Neuberger, A., E. Schöffmann u. K. Herkenhoff: Arch. Eisenhüttenwes. **29**, 547 (1958); vgl. diese Z. **168**, 150 (1959). G. Denk

Die Bestimmung von Oxyden in Metallfluoriden führen G. Goldberg, A. S. Meyer jr. und J. C. White[1] durch *Umsetzung mit Kaliumtetrafluorobromat* ($KBrF_4$) bei hoher Temperatur aus und beschreiben eine dazu geeignete Apparatur.

Das Reaktionsgefäß besteht aus Nickel, andere Teile sind aus Teflon. Zur Darstellung von $KBrF_4$ werden im Reaktionsgefäß 10 g KF in 10—12 ml BrF_3 gelöst; der Überschuß daran wird bei 130—150° C im Vakuum abdestilliert. Der Schmelzpunkt des an trockner Luft beständigen Kaliumtetrafluorobromats liegt bei 330° C. Die gesamte Apparatur muß zunächst durch Erhitzen des Reaktionsgefäßes mit $KBrF_4$ über Nacht auf 500° C fluoriert werden. Nach dem Abkühlen wird die Einwaage von 50—250 mg unter Helium in das Reaktionsgefäß zum $KBrF_4$ gebracht, die Apparatur auf $< 1\ \mu$ evakuiert und das Reaktionsgefäß 2 Std auf 450° C erhitzt. Der durch Fluor verdrängte Sauerstoff wird mit einer Töpler-Pumpe abgesaugt und manometrisch gemessen. Andere Gase werden durch flüssigen Stickstoff ausgefroren. Gase, die dabei nicht kondensiert werden, wie vor allen N_2 selbst, stören. 100 bis 5000 ppm (0,02—10 mg) Sauerstoff können mit Schwankungen von 8% bestimmt werden. Ein Blindwert wird in Abzug gebracht. Das Manometer wird mit bekannten Mengen Sauerstoff geeicht. — Das Verfahren wurde zur *Bestimmung von Sauerstoff in den Fluoriden von Y, Be, Zr und Mg* und in Mischungen dieser Salze mit NaF und LiF verwendet.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 314—317 (1960). Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA).
G. Denk

Hochofenschlacke analysiert H. Kishitaka[1] spektrographisch auf SiO_2, CaO, MgO, FeO, Al_2O_3, TiO_2 und MnO. Die Schlackenprobe wird zerkleinert und bis auf 200 mesh pulverisiert. 0,2 g der pulverisierten Probe und 0,4 g Graphitpulver werden genau gewogen und gemischt. Dann wird in Stärkelösung zugesetzt und verrührt, so daß sich eine Paste bildet. Diese Paste wird in die Bohrung einer Trägerflachelektrode aus Kupfer (Abb. 1) gebracht und 1 Std bei 110° C getrocknet. Die Probe wird mit einem Feußner-Funken angeregt und das Spektrum auf einer Platte aufgenommen (2500—3600 Å). Die Analysenlinien, einschließlich zweier Ca-Linien als innerem Standard, werden photometriert und die Konzentrations-Verhältnisse der einzelnen Komponenten zum Kalkgehalt mit Hilfe einer Eliminierungsmethode berechnet. Die prozentualen Konzentrationen werden unter der Annahme berechnet, daß der Gesamtprozentgehalt der analysierten Komponenten konstant 97% beträgt. Die relativen Standardabweichungen der Bestimmungen sind: 2% für SiO_2 und CaO, 5% für Al_2O_3 und MgO und 10% für die übrigen.

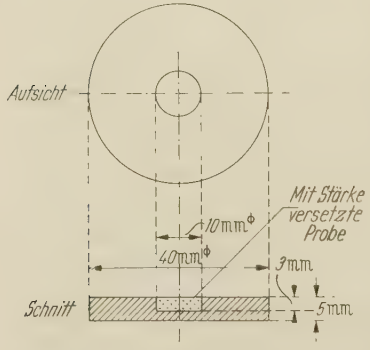


Abb. 1. Trägerflachelektrode nach Kishitaka

[1] Jap. Analyst 8, 778—782 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Kawasaki Iron and Steel Corp., Chiba Iron and Steel Works (Japan). S. Eckhard

Über die neuere Entwicklung der Düngemittelanalyse berichtet K. D. Jacob[1], wobei nicht nur auf die Hauptbestandteile N, P und K, sondern auch auf die Nebenbestandteile und Spurenelemente Ca, Mg, B, Cu, Zn, Mn, Mo, Fe und Cl eingegangen wird. Außer durch die klassischen gravimetrischen Verfahren können heute die meisten dieser Elemente maßanalytisch, besonders komplexometrisch, flammenphotometrisch, colorimetrisch und polarographisch bestimmt werden (76 Literaturzitate).

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1945—1949 (1959). U.S. Dep. Agric., Beltsville, Md. (USA).
G. Denk

Die flammenphotometrische Bestimmung von Kalium in Düngemitteln beschreiben N. Mevel, J. Angot und L. Vanoverberghe[1]. Zur Ausblendung der Kaliumdublette 766,5/770 nm werden Interferenzfilter benutzt, als lichtelektrischer Empfänger dient eine Sperrschichtphotozelle, die ohne Zwischenverstärker an ein Galvanometer angeschlossen ist. Der Einfluß von störenden Ionen wird untersucht und mitgeteilt. Bei Benutzung der Butan-Luftflamme und Versprühen von Lösungen praktisch gleichen p_H-Wertes sind solche Störungen fast gänzlich vernachlässigbar, so daß alle vorkommenden Düngemittel ohne vorhergehende chemische Abtrennungen direkt flammenphotometrisch auf K analysiert werden können. (Aus zahlreichen Veröffentlichungen ist bekannt, daß sich für die flammenphotometrische Alkalianalyse die Verwendung nicht zu heißer Flammen empfiehlt, um die Beeinflussung durch dritte Partner herabzusetzen. Der Referent.) Das Verhältnis Störionenkonzentration/Kaliumkonzentration kann in vielen Fällen über 1 liegen. Wegen der emissionserhöhenden Wirkung der SO_4-Ionen wird in 0,1 n schwefelsaurer Lösung analysiert. Es ist dann gleichgültig, ob das Kalium in der Analysensubstanz als Chlorid, Nitrat oder Sulfat vorlag. Ca kann dann in doppelter, Al in 3facher, Na und Mg in 10facher und NH_4^+ sogar in 20facher Menge gegenüber K vorliegen. Die gefundenen Ergebnisse sind in ausgezeichneter Übereinstimmung mit der gravimetrischen Analyse. Als Anwendungsbeispiel wird die Untersuchung zweier komplex zusammengesetzter Düngemittel auf der Basis N—P—K mit K_2O-Gehalten von 5 und 20% gebracht.

[1] Chim. analytique **42**, 15–23 (1960). Soc. Étud. Chim. Ind. Agric., Argenteuil (Frankreich). S. Eckhard

Über die Bestimmung der Spuren von Vanadium, Eisen und Nickel in Mineralölen (1 ppm und weniger) mit Hilfe der Röntgenemissionsspektrographie berichten Chia-Chen Chu Kang, E. W. Keel und E. Solomon[1]. — *Ausführung.* Am „Mylar"-Fenster einer rostfreien Stahlküvette wird eine FA-60 W-Röntgenröhre (Philips Electronics) in einem feststehenden Abstand angebracht und eine Diffraktioneinheit zusammen mit einem Emissionsspektrographen („Norelco") verwendet. Die Emissionsstrahlung wird mit einem Scintillationszähler registriert und in einem Impulshöhenanalysator mit 21 Volt-Kanalbreite analysiert, um die Emissionspeaks der Kα-Strahlungen von V, Fe und Ni von der Untergrundstrahlung zu trennen. Wegen verbesserter Strahlungsintensität wurde die Meßeinheit mit Röntgenröhre, Küvette und Detektor in einer Kammer mit He-Gasfüllung eingeschlossen und eine Gasströmung von 110 ml/min aufrechterhalten. Das Helium wurde 10 min vor jedem Meßbeginn durch die Kammer geleitet, um die Luft vollständig zu beseitigen. Die durch Zentrifugieren von Fremdstoffen befreiten Ölproben wurden in der Küvette in 4 mm dicker Schicht untersucht. Bei bestimmten eingestellten Impulshöhen und entsprechendem Beugungswinkel wurde für eine vorgewählte Impulszahl die jeweilige Zähldauer ermittelt. Durch Vergleiche mit Eichlösungen konnten die Konzentrationen (die gemessenen Impulse der Kα-Linien von V, Fe und Ni) ermittelt werden. Für die Eichlösungen wurden 3%ige petroleum-lösliche Metallverbindungen der Fa. Nuoden Prod. Co., Elisabeth, N. J. verwendet. — Die erhaltenen Werte zeigen Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen mit den nach chemischer Methode[2] ermittelten Zahlen. Eine vollständige Analyse dauert 40 min.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 221–225 (1960). The M. W. Kellogg Co., Jersey City, N. J. (USA). — [2] Wrightson, F. M.: Analyt. Chemistry **21**, 1543 (1949); vgl. diese Z. **132**, 157 (1951). S. Prakash

Zur Bestimmung von Jod in Meeralgen und anderen pflanzlichen Stoffen wird das Material von R. Brühlmann[1] nach Zugabe von Alkali trocken verascht, das gebildete Jodid mit Wasser ausgelaugt, mit Nitrit zu Jod oxydiert, mit Chloroform

extrahiert und direkt photometriert. — *Ausführung.* 5 g feinzerkleinertes Material und 8 g Kaliumcarbonat werden in einer flachen Platinschale mit Wasser zu einem Brei angerührt. Dieser wird unter einer Infrarotlampe verascht und anschließend noch 45 min im Muffelofen bei 550° C mild geglüht. Der Rückstand wird mit 20—30 ml Wasser ausgekocht, filtriert und mehrfach mit heißem Wasser nachgewaschen. Das klare und farblose Filtrat wird in einem 250 ml-Schütteltrichter mit 20 ml Chloroform versetzt und mit Schwefelsäure (1:3) vorsichtig angesäuert (CO_2-Entwicklung). Nach der Zugabe von 2 ml 5%iger Natriumnitritlösung wird gut geschüttelt, die rotviolette Phase in ein 50 ml-Meßkölbchen abgelassen und noch 2mal mit je 12 ml $CHCl_3$ geschüttelt. Man füllt mit $CHCl_3$ zur Marke auf und photometriert bei 510 nm gegen Chloroform. Die erzielte Genauigkeit bei 1—10 mg Jod beträgt $\pm$ 0,05 mg Jod.

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **50**, 14—17 (1959). Kant. Laboratorium St. Gallen (Schweiz). E. Bankmann

Die Bestimmung des Neutralölgehaltes von rohen Pflanzenölen führen R. B. R. Choudhury und L. K. Arnold[1] einfach und schnell wie folgt durch: 2—3 g Öl werden in einem 125 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 25 g gepulverter Kieselsäure und 50 ml Chloroform 10 min geschüttelt. Man filtriert unter Vakuum durch einen Sinterglastrichter und wäscht die Kieselsäure mit 5mal 50 ml Chloroform nach. Das Chloroform wird auf dem Wasserbad vertrieben und der Rückstand im Vakuumofen oder in Stickstoffatmosphäre bei 105° C zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. — An *Sojabohnenöl, Baumwollsamenöl* und *Öl aus Getreidearten*, werden mit diesem Verfahren gute Ergebnisse erhalten. Den Gehalt an *Phospholipiden* kann man bestimmen, indem man die abfiltrierte Kieselsäure mit Methylalkohol auszieht und nach Abdampfen des Alkohols den Rückstand wägt.

[1] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **37**, 87—88 (1960). State Univ. Sci. Technol, Ames, Iowa (USA). Margot Zimmermann

Neubearbeitung der „Einheitlichen Untersuchungsmethoden für die Fett- und Wachsindustrie" XXIX: Analyse technischer Fettsäuren II. A. Seher[1] bringt die Entwürfe für Farbmessung, Selbsterhitzungs-Neigung (Mackey-Test), Säurezahl, Verseifungszahl, Hydroxylzahl und freie Fettsäuren.

[1] Fette und Seifen **61**, 1211—1216 (1959). Münster i. W. H. Garschagen

Die Bestimmung der cis-ungesättigten Anteile in Ölen durch Nah-Infrarot-Spektroskopie beschreiben A. J. Fenton jr. und R. O. Crisler[1]. Für die Messung wird das 2,14 μ-Band benutzt. Die auftretende Störung durch Überlagerung des C-H-Kombinationsbandes wird ausgeschaltet durch Einbringen einer gesätt. Verbindung (Palimitinsäurederivate) in den Vergleichsstrahl. Der Wasserdampfeinfluß wird durch Ausspülen des Gerätes mit Stickstoff beseitigt. Für die Messungen werden 10 cm-Glas- oder Quarzküvetten benutzt. Für *Roh- und nichthydrierte Öle* (IR Trans. $< 10\%$) wird die Einmeßkurve mit 5 Standardlösungen von wechselnden Mengen Triolein und Tripalmitin bekannter Reinheit aufgestellt. Die Einwaagen im Gesamtgewicht von 2,5 g werden in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst und das Spektrum von 2,2—2,1 μ gegen 2,5 g Tripalmitin oder Trimyristin in 50 ml CCl_4 aufgenommen. Die Basislinie wird tangential zwischen 2,16 und 2,13 μ angelegt, die Fläche der Bande 2,143 μ berechnet und mit dem für die Basislinie berichtigten Spitzenwert multipliziert. Die Kurve wird gezeichnet, indem man diese Zahlen gegen die cis-Jodwerte nach gegebener Formel aufträgt. Unbekannte Proben werden in der gleichen Weise behandelt und der cis-Wert der Einmeßkurve entnommen. — Für *hydrierte Öle und Fette* wird die Kurve mit

5 Proben gehärteten Baumwollsaatöl-Einwaagen in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff, deren Jodzahlen möglichst gleichmäßig abgestuft von 75 -105 liegen sollen, aufgestellt. Es werden Doppelbestimmungen der Jod- sowie Infrarot-trans-Säurewerte durchgeführt. Die Messungen werden wie oben beschrieben ausgeführt und für das Band bei 2,157 μ nach gegebener Formel ausgewertet. — Genauso verfährt man mit *unbekannten Proben*. Der cis-Gehalt von Ölen, die weniger als 10% Trans-Triglyceride enthalten, kann recht genau ermittelt werden, wenn nur die Fläche unter dem Absorptionsband ausgemessen wird. Die Übereinstimmung der berechneten, zu den experimentell nach dieser Methode gefundenen Werten von verschiedenen hydrierten Sojabohnenölen, Baumwollsaatölen und Fetten ist als gut zu bezeichnen.

[1] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **36**, 620—623 (1959). Procter & Gamble Co., Cincinnati, Ohio (USA). H. Pohl

Zur Identifizierung von Rutin und Isoquercitrin in Baumwollsamen gehen Ch. Pratt und S. H. Wender[1] folgendermaßen vor: 1 kg feinzermahlene Baumwollsamen werden im Soxhlet insgesamt mit 3 l 85%igem Isopropylalkohol extrahiert. Dieser Extrakt wird im Vakuum bis auf 200 ml eingeengt und dann in einem Becherglas mit heißem dest. Wasser verrührt, so daß sich das Öl zusammenballt. Die Mischung wird im Eisschrank (5—10° C) 3 Std aufbewahrt. Dann wird die untere Schicht dekantiert, auf 25 ml konzentriert und mit 50 ml 95%igem Äthylalkohol versetzt. Diese Lösung wird auf 24 Bögen Whatman-Papier Nr. 3 MM (49 × 57 cm) aufgetragen. Die Chromatogramme werden 18—20 Std in n-Butylalkohol-Essigsäure-Wasser (6:1:2) entwickelt. Es zeigen sich 3 größere im UV-Licht bei 3660 Å braun fluorescierende Zonen. Die 2. Zone mit dem R_f-Wert 0,39 enthält Rutin. Isoquercitrin befindet sich in Zone 3 mit dem R_f-Wert 0,59. Zur Abtrennung des Rutins wird die Zone 2 aus jedem Papier ausgeschnitten, zerkleinert und im Soxhlet mit 95%igem Äthylalkohol extrahiert. Der Extrakt wird im Vakuum auf 25 ml konzentriert und auf Whatman-Papier 3MM aufgetragen. Die Chromatogramme werden 5—6 Std in 15%iger Essigsäure entwickelt. Es zeigen sich 3 braun fluorescierende Zonen; die mit dem niedrigsten R_f-Wert (0,61) enthält das Rutin. Zur Abtrennung des Isoquercitrins wird die Zone 3 ausgeschnitten, mit Methanol extrahiert und genauso chromatographiert. Es erscheinen 3 größere braun fluorescierende Zonen. Die Zone mit dem R_f-Wert 0,46 enthält das Isoquercitin. Zur genauen Identifizierung werden die UV- und IR-Spektren herangezogen.

[1] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **36**, 392—394 (1959). Univ. Norman, Okla. (USA). Johanna Sepp

Zur Bestimmung von organisch gebundenem Quecksilber in pflanzlichem Material überprüft M. G. Ashley[1] die wichtigsten in der Literatur beschriebenen Quecksilber-Spurenbestimmungsmethoden (17 Literaturzitate). Verf. kommt zu dem Ergebnis, daß aus der Vielfalt der existierenden Methoden durch entsprechende Modifikation schnellere und bessere Verfahren ausgearbeitet werden können. Keine der beschriebenen Methoden kann ohne experimentelle Überprüfung für Pflanzenmaterial übernommen werden.

[1] Analyst **84**, 692—694 (1959). Plant Protection Ltd., Bracknell, Berks. (England). H. Garschagen

Die Bestimmung von Chlortetracyclin und Bromtetracyclin in Tetracyclin aus Gäransätzen gründet A. Sauciuc[1] auf die colorimetrische Mikrobestimmung des Chlor- und Broingehaltes. Diese erfolgt durch Umsetzung mit Quecksilber(II)-rhodanid und Eisen(III)-salz und Messung der entstandenen Rotfärbung. — *Ausführung.* Man bringt in den Zersetzungskolben des Destillationsapparates von M. K. Zacherl

und H. G. KRAINICK[2] 1—25 mg der zu untersuchenden Probe und beschickt die Vorlage mit 10 ml 2%iger Wasserstoffperoxydlösung. Dann drückt man mit einem schwachen Luftstrom 3 ml Oxydationslösung (siehe unten) durch den Hahntrichter in den Zersetzungskolben, schließt den Hahn und erwärmt während der Dauer der Zersetzung auf 120—130° C. Nach etwa 15 min leitet man für weitere 15 min einen schwachen Luftstrom durch den Apparat, läßt dann die Vorlageflüssigkeit in einen 25 ml-Meßkolben ab, spült mit Wasser nach und füllt zur Marke auf (Lösung A). Zur Chlorbestimmung entfernt man das anwesende Brom, indem man 10 ml Lösung A in einem 50 ml-Becher mit 0,3 ml n Natronlauge und 0,1 MnO_2 versetzt, nach vollständiger Zersetzung des Wasserstoffperoxyds (10—15 min) mit 1 ml n Schwefelsäure ansäuert, etwa 0,1 g PbO_2 zufügt und auf dem kochenden Wasserbad 10 min unter gelegentlichem Umschütteln erhitzt. Nach dem Abkühlen filtriert man in einen anderen 25 ml-Kolben, gibt 2,5 ml 0,6%ige Lösung von Quecksilber(II)-rhodanid in Methanol und 2,5 ml 12%iger Lösung von Ammoniumeisenalaun in 12 n Salpetersäure zu, kühlt auf 20 ± 0,5° C (die Farbintensität ist sehr temperaturabhängig) und füllt mit Wasser zur Marke auf. 10 min nach der Reagentienzugabe mißt man in einer 5 cm-Küvette im Pulfrich-Photometer, Filter S 47, die Extinktion E_1, die dem Chlorgehalt entspricht. Weitere 10 ml der Lösung A werden unmittelbar mit der Quecksilber(II)-rhodanid- und der Alaunlösung versetzt und wie angegeben weiter behandelt. Die neu gemessene Extinktion E_2 entspricht der Summe Chlorid + Bromid. Die Differenz $E_2 - E_1$ ergibt den Bromidgehalt. Die Auswertung erfolgt an Hand von Eichkurven, die mit Standardlösungen von Chlorid (15 bis 20 µg Cl^-/ml) und Bromid (30—40 µg Br^-/ml) gewonnen werden. — *Oxydationslösung.* Man löst 10 g Kaliumdichromat und 2 g Silbernitrat, fein pulverisiert, in 100 ml konz. Schwefelsäure und erhitzt 15 min auf 140° C.

[1] Rev. Chim. (Bucarest) **11**, 113—114 (1960) [Rumänisch]. Chem.-pharmaz. Forsch.-Inst. Jaşi (Rumänien). — [2] Mikrochemie **11**, 61 (1932); vgl. diese Z. **97**, 124 (1934). A. KURTENACKER

Die colorimetrische Bestimmung sehr kleiner Mengen von anionaktiven Saponaten (Syntapon L, Syntapon CP, Durabal, Dubaryl V, Duopon 30) z. B. *in Abwässern* der Textilindustrie gründen L. BENÍŠEK und A. GALLE[1] auf die bekannte Eigenschaft der anionaktiven Stoffe, sich in Form von gefärbten Komplexen mit Farbstoffen ausgesprochener Polarität aus der wäßrigen Phase in ein organisches Lösungsmittel ausschütteln zu lassen. Nach den Versuchen der Verff. treten bei Anwendung von Methylenblau als Farbstoff und Chloroform als Lösungsmittel die geringsten Störungen durch Fremdstoffe auf, wenn man die verhältnismäßig verdünnte wäßrige Lösung vom optimalen p_H-Wert 2 mit Chloroform mäßig stark (2 Bewegungen auf und ab je Sekunde) schüttelt und das Ausschütteln mit frischem $CHCl_3$ nicht mehr als 3mal wiederholt. Die Extinktion der gefärbten Lösung wird mit dem Pulfrich-Photometer bei 600 nm gemessen. Das Lambert-Beersche Gesetz ist im Bereich von 0,4—2,4 mg Saponat erfüllt. Für jedes Saponat ist eine besondere Eichkurve aufzustellen, bei der Untersuchung von Abwässern, die gleichzeitig mehrere Saponate enthalten, bezieht man auf das häufigst vorkommende Saponat. — Zur orientierenden Schnellbestimmung kann die Farbintensität der Chloroformextrakte auch mit einer Skala von Standardlösungen direkt visuell verglichen werden. — *Arbeitsvorschrift.* Man versetzt in einem 250 ml-Scheidetrichter ein passendes Volumen (in der Regel 10 ml) des zu analysierenden Abwassers mit 100 ml Wasser, 5 ml Methylenblaulösung (siehe unten) und 10 ml Chloroform und schüttelt dann genau 1 min wie oben angegeben. Die abgetrennte Chloroformschicht wird durch ein Wattefilter in einen 50 ml-Meßkolben abgelassen. Die Extraktion wird unter Zugabe von je 10 ml Chloroform noch 2mal wiederholt. Die vereinigten

Extrakte werden mit Chloroform zur Marke aufgefüllt, die Extinktion der gefärbten Lösung, die für 1 Woche im Dunkeln beständig ist, wird mit dem Pulfrich-Photometer bei 600 nm gemessen. — *Methylenblaulösung.* Man versetzt 0,35 g Farbstoff (Qualitätsbezeichnung „als Indicator") in einem 1 l-Meßkolben mit 6,8 ml 96%iger Schwefelsäure und ergänzt mit Wasser zur Marke. Für jede Lösung muß vor der eigentlichen Analyse ein Blindversuch vorgenommen werden, um sicherzustellen, daß nicht der Farbstoff selbst in Chloroform übergeht.

[1] Chem. Průmysl **10**, 139–141 (1960). (Tschechisch). (Mit engl. Zus.fass.)
Forsch.-Inst. für Wolle, Brno (ČSR). M. Hájovský

Zur Bestimmung des Sensibilators Thiosulfat in photographischer Gelatine hat V. Štekláč[1] eine geeignete polarographische Methode entwickelt. Die Analyse gelingt in gut entlüfteter 5 bzw. 10%iger wäßriger Gelatinelösung unter Zugabe von 0,1 bzw. 0,2 m KNO_3-Lösung als Trägerelektrolyt bei mäßig erhöhter Temperatur (30° C). Die Stufenhöhen sind von der Konzentration im Bereich von $6 \cdot 10^{-5}$ bis $3 \cdot 10^{-3}$ m Thiosulfat linear abhängig. Der pH-Wert der zu analysierenden Lösung soll 4,7–7,0 betragen. Der Einfluß der Viscosität der zu untersuchenden Gelatinelösung auf die Stufenhöhe (z. B. in 5%iger Gelatinelösung ist die Thiosulfatwelle um etwa 10% erniedrigt) wird durch die Methodik der Standardzugaben beseitigt. Anwesendes Jodid oder Tetrathionat stört nicht. Die benutzte Tropfelektrode ($m = 4.3$ mg Hg/sec; $t = 2.74$ sec; $h = 25$ cm) taucht in das Kalousek-Gefäß, das durch eine Agarbrücke mit der gesätt. Kalomelelektrode verbunden ist. — *Ausführung.* Man übergießt 5 g der zu untersuchenden Gelatine mit 95 ml 0,1 m KNO_3-Lösung, läßt 1 Std zur Quellung stehen und löst dann rasch durch Erwärmen im Wasserbad von 50° C. Zur Analyse werden 20 ml dieser Lösung in dem Kalousek-Gefäß durch 5 min langes Durchperlen von Stickstoff entlüftet und durch Besprühen mit Wasser auf die Arbeitstemperatur (30° C) gebracht. Polarographiert wird anodisch-kathodisch von + 0,5 V an. Nach Aufnahme von 2 polarographischen Kurven setzt man der Lösung im polarographischen Gefäß eine bekannte Menge 0,05%iger $Na_2S_2O_3$-Standardlösung zu und wiederholt nach erneutem Entlüften die Messung. Der Thiosulfatgehalt x in Gramm je Gramm Einwaage ergibt sich aus dem Ausdruck $x = mkV\,h'(V + a)^{-1}h^{-1}V^{-1}$, worin m die zugegebene Menge von Thiosulfat (in Gramm); h die Stufenhöhe in Millimeter der ursprünglichen Welle; V das ursprüngliche Volumen der Probe (in Milliliter); a das Volumen der zugegebenen Thiosulfat-Standardlösung (in Milliliter) und h' die Stufenhöhe in Millimeter nach der Thiosulfatzugabe bedeuten. 5 g Thiosulfat in 100 kg Gelatine lassen sich noch mit einem relativen Fehler von ± 5% erfassen.

[1] Chem. Průmysl **10**, 126–129 (1960). (Tschechisch). (Mit russ. u. engl. Zus.fass.)
VEB Spolana, Neratovice (ČSR). M. Hájovský

Die Bestimmung von Formaldehyd in technischem Urotropin gründen Z. Bellen und B. Sękowska[1], unter Anlehnung an das Verfahren von S. Sveda und E. Segal[2], auf seine Oxydation mit Tollens-Reagens, das mit einer bekannten Silbernitratmenge bereitet wird, und die potentiometrische Rücktitration des überschüssigen Silbers mit Kaliumjodidlösung. — *Ausführung.* Man mischt in einem 200 ml-Schliffkolben 50 ml 0,1 n Silbernitratlösung mit 1 ml 6 n Natronlauge und setzt tropfenweise konz. Ammoniak bis zur völligen Auflösung des entstandenen Niederschlags zu. Nun gibt man eine etwa 0,06 g Formaldehyd entsprechende Menge der Probe zu der Reagenslösung und läßt 5 min stehen. Hierauf überträgt man die Reaktionsflüssigkeit quantitativ, ohne Rücksicht auf den an den Kolbenwandungen entstandenen Silberspiegel, in einen 250 ml-Becher, spült gründlich nach und

titriert potentiometrisch unter Verwendung einer Silber- und Quecksilbersulfat-Elektrode mit 0,1 n Kaliumjodidlösung. Die Ergebnisse der Bestimmungen sind zufriedenstellend.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 25—28 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. allg. Chem. Warschau (Polen). — [2] Analyt. Chemistry **25**, 640 (1953); vgl. diese Z. **146**, 56 (1955). H. Freytag

Ein spektrophotometrisches Verfahren zur Bestimmung von Nicotin in Tabak und Tabakrauchkondensaten haben H. Barkemeyer und F. Seehofer[1] ausgearbeitet. — *Arbeitsweise.* Man alkalisiert 1—3 g trockenes Tabakpulver (genau gewogen) mit 20 ml einer 15%igen Lösung von wasserfreiem Kaliumcarbonat, destilliert mit Wasserdampf in einen 300 ml-Kolben ohne Säurevorlage bis fast zur Marke und füllt mit Wasser auf. Je 30 ml des Destillates verdünnt man mit Wasser auf 100 ml, wobei man die 2. Probe vorher mit 10 ml n Salzsäure versetzt (Lösung A und B). Nun photometriert man bei einer Wellenlänge von 254 nm unter Verwendung eines Doppelstrahl-Photometers Lösung A gegen Lösung B; steht nur ein Einstrahl-Photometer zur Verfügung, so bestimmt man die Extinktionen von A und B gegen Wasser und setzt in beiden Fällen die Differenz der Lichtabsorptionswerte B—A als $\lg (I_0 : I)$ in die Gleichung ein: Nicotingehalt in mg $= 62{,}5 \cdot \lg (I_0 : I)$. Zur Bestimmung des Nicotingehaltes von *Tabakrauchkondensat* verraucht man 5—15 Zigaretten nach bekanntem Verfahren mit elektrostatischer Rauchkondensation, nimmt das Kondensat in 10 ml Aceton auf, säuert die Lösung mit 5 ml 2 n Schwefelsäure an und unterwirft den Ansatz der Wasserdampfdestillation bis zum völligen Verschwinden des Acetons. Anschließend alkalisiert man den Inhalt des Kolbens mit 20 ml 30%iger Natronlauge, destilliert erneut mit Wasserdampf und verfährt mit dem auf 300 ml verdünnten Destillat wie beschrieben.

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **112**, 50—52 (1960). British-American Tobacco Co., Hamburg-Bahrenfeld. K. Söllner

4. Analyse von biologischem Material

Zur Bestimmung von Radio-Schwefel in biologischem Material überführen H. Jeffay, F. O. Olubajo und W. R. Jewell[1] die Schwefelverbindungen zunächst in Sulfat durch Oxydation mit einer Mischung von 3 Teilen konz. Salpetersäure — 1 Teil 60%iger Perchlorsäure in Gegenwart von 50—60 g Magnesiumnitrat 100 ml: Je 0,25 g fester Substanz bzw. 0,5 ml Serum oder Urin werden direkt im Zählgefäß 1 ml der Oxydationslösung zugesetzt und innerhalb von 1—2 Std auf 260—280° C erhitzt. Im Falle unvollständiger Oxydation darf neue Oxydationslösung wegen Explosionsgefahr erst nach dem Abkühlen nachgegeben werden. Die weiße, trockne Substanz soll nach der Oxydation noch mindestens 1 Std auf 280° C erhitzt werden. Der auf ungefähr 150° C abgekühlte Rückstand wird nun mit 1 ml heißem Glycerin aufgenommen und auf einem Wasserbad bei etwa 100° C in Lösung gebracht. Erst nach vollständiger Lösung läßt man abkühlen und fügt unter Schütteln 6 ml einer Mischung von 1 Teil über Magnesium und Jod destilliertem, abs. Alkohol und 3 Teilen redest. *N,N*-Dimethylformamid zu. Unter Vermeidung direkter Sonneneinstrahlung werden der klaren Lösung dann 10 ml der Scintillatorlösung zugesetzt, die im Liter Toluol 3,0 g 2,5-Diphenyloxazol und 100 mg 1,4-bis-[2-(5-Phenyloxazolyl)]benzol enthält und im Dunkeln gelagert werden soll. Die Probe, die notwendigerweise farblos sein muß, wird nun auf 3° C abgekühlt und nach 1 Std ausgemessen. Die Zählausbeute beträgt 49%; sie wird von der anwesenden

Menge inaktiver Salze nicht beeinträchtigt. Kontrollbestimmungen zeigen eine ausgezeichnete Linearität und liegen innerhalb einer Fehlerbreite von ± 5%.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 306—308 (1960). Univ. Chicago, Ill. (USA). A. Spang

Eine Methode zur Routinebestimmung von Chlorpropamid im Plasma bei der das Amid mit Isoamylacetat extrahiert, durch Erwärmen gespalten und das entstehende *Amin mit 1-Fluoro-2,4-dinitrobenzol nachgewiesen* wird, beschreibt R. H. Carmichael[1]. — *Arbeitsweise.* Man gibt in ein verschließbares Zentrifugenglas 0,5 ml Serum oder Plasma, 2,5 ml 0,02 n Salzsäure und 10,0 ml Isoamylacetat. Man schüttelt 10 min und zentrifugiert, bis die 2 Phasen sauber getrennt sind. 6,0 ml der oberen organischen Schicht überführt man in ein graduiertes 15 ml-Zentrifugenglas, setzt 1 ml 0,1%ige 1-Fluoro-2,4-dinitrobenzollösung zu (Fluorodinitrobenzol 1:50 mit Isoamylacetat verdünnen und vor Gebrauch nochmals 1:20 mit Isoamylacetat versetzen) und verschließt mit *Glaskugelstopfen.* Man erhitzt 10 min auf 125° C (Glycerin- oder Siliconöl-Bad) läßt 30 min bei Zimmertemperatur stehen und mißt die Extinktion bei 346 nm gegen eine Blindprobe. Die Werte werden aus einer Eichkurve entnommen.

[1] Clin. Chemistry **5**, 597—602 (1959). Marion County General Hosp., Indianapolis, Ind. (USA). Ursula Baumann

Zur Mikrobestimmung der Chylomikronenzahl, der Fettsäureester, des Lipidphosphors und des Cholesterins im Blutserum beschreiben M. M. Clayton, P. A. Adams, G. B. Mahoney, S. W. Randall und E. T. Schwartz[1] sehr ausführlich Modifikationen bekannter Verfahren. - *Bestimmung der Chylomikronen.* Man sammelt das Blut in Schmelzpunktsröhrchen, verschließt mit Pyseal Kitt und läßt 20 min stehen. Man zentrifugiert 3 min bei 2000 U/min, öffnet das Röhrchen und bricht es nach Anritzen an der Trennlinie Serum-Blutkuchen durch. Das Serum wird durch mehrmaliges Durchziehen einer feinen Drahtschlinge gemischt. Man bringt etwa 5 µl Serum auf einen trockenen Objektträger auf, deckt ab und zählt die Chylomikronen in allen Quadraten der Zählkammer. Sind es zu viele (nach Mahlzeiten), verdünnt man das Serum mit Nüchternenserum, dessen Chylomikronenzahl vorher bestimmt worden ist. — *Bestimmung der Fettsäureester.* Man füllt $^2/_3$ eines 10 cm langen Pyrex-Capillarröhrchens von 2—2,5 mm innerem Durchmesser mit Blut, verschließt das eine Ende mit „Cello-Grease", das andere mit einem übergezogenen Gummistopfen, läßt 15 min stehen und zentrifugiert 3 min bei 3000 U/min. Man entfernt den Gummistopfen, bricht das Röhrchen an der Trennlinie Blutkuchen-Serum durch und mischt das Serum wie oben beschrieben. 75 µl Serum überführt man in ein Extraktionsrohr (10 cm lang, 4 mm innerer Durchmesser) setzt 200 µl Alkohol-Äthergemisch (3:1) zu und schüttelt 20 sec. Man erwärmt 2 min im Wasserbad auf 50° C, schüttelt 40 sec, verschließt das Gefäß mit Parafilm und zentrifugiert 2 min. Dann saugt man den Extrakt ab, wiederholt die Extraktion noch 3mal mit je 200 µl Alkohol-Äthergemisch und dampft die vereinigten Extrakte bei 60° C ein. Zum Rückstand gibt man 25 ml wasserfreien Äther, 200 µl Hydroxylaminhydrochloridlösung (2,5 g $NH_2OH \cdot HCl$ mit 95%igem Alkohol zu 100 ml gelöst), sowie 400 µl 2,5%ige Natriumhydroxydlösung in 95%igem Äthanol, schüttelt um und dampft bei 60° C zur Trockene ein. Man läßt über einem Wasserbad von 25° C abkühlen, gibt 10 ml Eisenchlorid-Reagens (siehe unten) zu und mißt die Extinktion nach 20 min bei 500 nm gegen eine Reagentienblindprobe. Die Werte werden aus einer Eichkurve (aufgestellt mit einer Lösung von 20 mg Tripalmitin in 100 ml wasserfreiem Äther, 1 ml = 0,2 mg) entnommen. — *Eisenchlorid-Reagens.* 1,936 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ werden in 20 ml 1:2 verd. Salpetersäure gelöst und mit 20 ml 70%iger Perchlorsäure bis zum Aufsteigen von Perchlorsäure-

dämpfen erhitzt. Dann gibt man 50 ml Wasser zu und füllt in einem 100 ml-Meßkolben mit 70%iger Perchlorsäure zur Marke auf. Zur Messung versetzt man 2 ml dieser Lösung mit 0,2 ml konz. Salpetersäure und füllt in einem 200 ml-Meßkolben mit 95%igem Alkohol auf. — *Bestimmung der Phosphorlipide.* Man arbeitet das Blut auf und extrahiert, wie bei der Fettsäureesterbestimmung beschrieben. Die Extrakte überführt man in Pyrex-Gläser (100×18 mm), die bei 5 ml markiert sind. Man dampft bei 100° C zur Trockne ein, setzt 1 ml 5 n Schwefelsäure zu (Glasperlen, um Stoßen zu verhindern) und verascht in einem Drahtkorb über einer elektrischen Heizplatte, bis der schwarze Rückstand keine Veränderungen mehr zeigt. Man läßt abkühlen, fügt 1 Tr. 30%iges Wasserstoffperoxyd zu, erhitzt im Drahtkorb weiter, bis der Inhalt farblos wird und dann noch weitere 15 min. (Eventuell muß man einen weiteren Tropfen Peroxyd verwenden.) Man setzt etwas Wasser zu, kocht kurz auf, gibt nach dem Abkühlen 1 ml 2,5%ige Ammoniummolybdatlösung und 0,5 ml Aminonaphtholsulfonsäure-Reagens zu (0,5 g 1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure in 195 ml 15%iger Natriumhydrogensulfitlösung unter Zusatz von 5 ml 20%iger Natriumsulfitlösung gelöst), füllt mit Wasser zur 5 ml-Marke auf und mißt die Extinktion nach 5 min bei 720 nm gegen Wasser. Die Werte werden aus einer mit KH_2PO_4 gewonnenen Eichkurve entnommen. — *Bestimmung des Gesamtcholesteringehaltes.* Man arbeitet das Serum auf und extrahiert es, wie oben beschrieben. Man bringt die Extrakte in 100×18 mm Reagensgläser, setzt 600 µl + 1,5 ml Alkohol-Äthergemisch (siehe oben) und 500 µl 17%ige Benzyltrimethylammoniumhydroxyd-Lösung in Methanol (aus einer 35—40%igen käuflichen Lösung bereitet) zu, verdampft die Lösungsmittel bei 100° C, gibt 5 ml Liebermann-Burchard-Reagens (siehe unten) zu, verschließt die Gläser mit Parafilm und läßt sie 38 min bei 25° C (Wasserbad) im Dunkeln stehen. Man mißt die Extinktion bei 660 nm bei 0,04 mm Spaltbreite gegen konzentrierte Essigsäure. Die Werte werden aus einer Eichkurve entnommen, die man mit einer frisch angesetzten Lösung von 22,2 mg umkristallisiertem Cholesterylacetat in 100 ml Alkohol-Äthergemisch (siehe oben) aufgestellt hat. — *Liebermann-Burchard-Reagens.* Man mischt 20 Volumen Essigsäureanhydrid (unter 10° C abgekühlt) mit 1 Volumen konz. Schwefelsäure, läßt 9 min im Kalten stehen, setzt dann 10 Volumen Eisessig zu und erwärmt auf Raumtemperatur. Das Reagens muß innerhalb 1 Std verwendet werden.

[1] Clin. Chemistry **5**, 426—444 (1959). School of Home Economics, Univ. of Maine, Orono, Me. (USA). Ursula Baumann

Eine Methode zur Bestimmung von Acetylcholin am isolierten M. semispinalis cervicis vom Küken gibt C. Tyler[1] an. Sie entspricht der am Froschrectus; es ist aber notwendig, eine Substanz mit Anticholinesterasewirkung dem Bad zuzusetzen, und da hat sich Edrophoniumchlorid am besten bewährt. Der Muskel erschlafft viel schneller als der Froschrectus, so daß mehr Untersuchungen in der Zeiteinheit möglich sind. Das Präparieren des Muskels ist an Hand einer Abbildung erläutert. — *Ausführung.* Der üblichen, mit Sauerstoff durchperlten Tyrodelösung setzt man 4—8 µg/ml Edrophoniumchlorid zu, 30 sec später die auf Acetylcholin zu prüfende Lösung, die man 75 sec in Kontakt mit dem Muskel läßt. 4 min später ist eine neue Bestimmung möglich. Die mit bekannten Methoden gut übereinstimmenden in Kurven und Tabellen zusammengestellten Ergebnisse werden diskutiert.

[1] Analyst **85**, 8—11 (1960). Royal Free Hosp. School Med., London (England). E. Müller, Würzburg

Die papierchromatographische Trennung von Aminosäuren und von Zuckern wird durch größere Salzgehalte der Ausgangslösungen, wie sie z. B. in *Hydrolysaten* und in *Körperflüssigkeiten* vorkommen, erheblich beeinträchtigt. K. Lindner und

E. Fata[1] vermeiden diese Störungen ohne Einschaltung besonderer Entsalzungsverfahren (Elektrodialyse, Ionenaustausch), indem sie die Beobachtung ausnutzen, daß in Chromatogrammen mit Essigsäure-Butanol-Wasser als Laufmittel die Salze am Startpunkt zurückbleiben. Die zu trennenden Substanzen werden demzufolge über eine Laufstrecke von 15—20 cm vorchromatographiert und dann getrocknet. Die Startflecken mit den darin enthaltenen Salzen werden von den trockenen Chromatogrammen abgeschnitten und die Chromatogramme erneut in das gleiche oder ein anderes zur jeweiligen Trennung besser geeignetes Laufmittel gehängt (z. B. Phenolpuffer). Das Verfahren liefert bei der *Zerlegung von Kohlenhydrat-* und *Proteinhydrolysaten* gut differenzierte Flecken.

[1] Nahrung **3**, 299—304 (1959). Staatl. Inst. Ernährungs- und Verpflegungswissenschaft, Budapest (Ungarn). H. Hartkamp

Die Bestimmung der ε-Aminocapronsäure im Urin durch Hochspannungselektrophorese führen A. Sjoerdsma und A. Hanson[1] durch. Die Menge Urin, die der Ausscheidung/Minute entspricht, wird mit Wasser auf 10 ml verdünnt und 0,005—0,04 ml dieser Lösung auf Whatman-Papier Nr. 8 3 cm vom Anodenende entfernt aufgebracht. Bei 2000 V und 60 Milliamp. wandert die ε-Aminocapronsäure 10 cm/Std. Als Puffer verwendet man ein Gemisch von Ameisensäure-Essigsäure-Aceton-Wasser (15:10:15:65), p_H 1,2. Gleichzeitig läßt man Standardlösungen (5—40 μg) der reinen Säure mitlaufen. Nach der Elektrophorese trocknet man das Papier 1 Std bei 80° C, besprüht es mit Ninhydrinreagens (0,5%ige Lösung in n-Butanol, das vorher mit Pyridin-Essigsäure-Wasser [10:1:95] gesättigt worden ist) und entwickelt 30 min bei 80° C. Dann besprüht man mit einem Kupferreagens (gesätt. Lösung von $Cu(NO_3)_2$-10%ige Salpetersäure-Wasser-Methanol [1:0,2:4:95]), um die Färbung zu stabilisieren, und trocknet im kalten Luftstrom. Die Flecke werden ausgeschnitten, 30 min mit 4 ml Methanol eluiert, die Extinktion der Eluate wird bei 508 nm gemessen. Die gleichzeitig elektrophoresierten Standardlösungen liefern die Eichkurve, aus der die wahren Werte abgelesen werden können. Von 6,0 g oral oder i.v. verabreichter ε-Aminocapronsäure werden 40—65% in den ersten 12 Std ausgeschieden.

[1] Acta chem. scand. **13**, 2150—2151 (1959). General Hosp., Malmö (Schweden). Ursula Baumann

Über die turbidimetrische Analyse von Serumalbumin berichtet M. Sogami[1] im Rahmen laufender Untersuchungen über die turbidimetrische Titration von Serumprotein. Wie aus mehreren Titrationskurven zu entnehmen ist, weist menschliches Serumalbumin bei p_H 3,9 mehr Gipfel auf als bei p_H 5,3; 6,0 oder 6,3. Je nach Aufarbeitungsgang, von dem 2 zur Anwendung kommen und im Schema wiedergegeben sind, wird Albumin in seinen Eigenschaften modifiziert. Die Versuche sind genau beschrieben, und die Ergebnisse werden diskutiert.

[1] J. Biochemistry (Tokyo) **46**, 1061—1067 (1959). Univ. Kyoto (Japan). E. Müller, Würzburg

Zur Bestimmung von Vitamin B_{12} in papierelektrophoretisch getrennten Fraktionen der Serumproteine hat N. Kato[1] sich der mikrobiologischen Methode der U.S. Pharmacopoea unter Verwendung von Lactobacillus leichmannii ATCC 4797 bedient. Die Vorbehandlung bei der Bestimmung des „freien" Vitamins besteht darin, daß das Serum 30 min auf 56° C gehalten wird. Zur Freisetzung des „gebundenen" Vitamins und damit zur Bestimmung des Gesamtvitamins wird 1 ml Serum mit 1 ml 0,1 m Acetatpuffer vom p_H 4,6 (mit 10 mg KCN/200 ml) und 3 ml dest. Wasser versetzt und 30 min im siedenden Wasserbad erhitzt. Das p_H wird mit K_2HPO_4 auf 6,8 eingestellt; mit dest. Wasser wird das Serum im Verhältnis 1:10

verdünnt. Zur Papierelektrophorese wird mit Veronalpuffer vom p_H 8,6 (Ionenstärke 0,1) gearbeitet. 0,02 ml Serum wird auf einen 2 cm breiten Papierstreifen aufgetragen. Nachdem das Albumin 8—10 cm gewandert ist, was bei 0,3—0,5 Milliamp/cm 6—8 Std in Anspruch nimmt, wird ein Teil des Streifens mit Bromphenolblau zur Lokalisierung der Fraktionen angefärbt. Die den Fraktionen entsprechenden Teile des nicht angefärbten Papiers werden ausgeschnitten, 5—10 Stücke der jeweils gleichen Fraktion werden zusammen in kleine Stücke geschnitten und in Reagensgläsern mit 2 ml dest. Wasser und 0,3 ml des gleichen Acetatpuffers 30 min im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach Abkühlen wird wie oben auf p_H 6,8 eingestellt, auf 2,5 ml aufgefüllt und nach Zugabe von 2,5 ml Nährlösung 5 min bei 120° C sterilisiert. Nach 72 Std Inkubationszeit mißt man das Wachstum.

[1] J. Vitaminol. (Kyoto) **5**, 24—34 (1959). Univ. School Med. Showa, Nagoya (Japan). L. Acker

Lipoide. *Durch Verwendung von mit Kieselsäure imprägniertem Papier* gelingt M. Cormier, P. Jouan und L. Girre[1] *die Trennung der Lipoide* in 3 Gruppen: *Steride* (R_f-Werte 0,71 und höher), *Glyceride* (R_f-Werte um 0,46) und *Cholesterin* (R_f-Wert 0,17) sowie *Mono- und Diglyceride* (R_f-Werte unter 0,1). — *Arbeitsweise.* Man imprägniert 15×47 cm-Streifen Whatman 1-Papier mit 75%iger Natriumsilicatlösung (750 ml gesätt. Wasserglaslösung in 1 l Wasser). Am besten verwendet man eine Entwicklerschale und wendet die Streifen mehrfach um. Dann tupft man sie sorgsam mit Filtrierpapier ab und legt sie in ein Bad von 5 n Salzsäure. Der Säureüberschuß wird danach unter fließendem Wasser entfernt. Man trocknet bei Zimmertemperatur, trägt die zu untersuchende Lösung auf (untersucht wurden die Fette des Blutserums und Lipoidextrakte) und chromatographiert 5,5 Std aufsteigend bei 27° C mit Äther-Petroläther-Heptan [8:50:50]. Die getrennten Substanzen werden mit den üblichen Methoden nachgewiesen.

[1] Bull. Soc. Chim. biol. **41**, 1037—1046 (1959). Fac. Méd. Pharmac., Rennes (Frankreich). Ursula Baumann

Eine Methode zum Vorfärben der α- und β-Lipoproteide für die Papierelektrophorese teilen B. J. Larkey und J. S. Belko[1] mit. Es handelt sich um eine Modifikation der Methode von H. J. McDonald[2]. Verff. gelingt eine scharfrandige gute Trennung gegen einen ungefärbten Untergrund, was die Auswertung verbessert. — *Ausführung.* In einem 15×100 mm großen Reagensglas versetzt man 1,0 ml Plasma oder Serum langsam mit 0,1 ml Farbstofflösung (siehe unten), 0,05 ml absolutem Äthanol und beläßt 20 min bei 37° C. Auf 3 cm breiten Streifen (Whatman Nr. 3) trägt man 40 μl in 2 Portionen zu 20 μl auf und läßt im senkrechten Verfahren 3,5 Std mit 15 Milliamp. in Barbituratpuffer von p_H 8,6 laufen. Nach Trocknen bei 110—120° C mißt man im Densitometer. — *Farbstofflösung.* Mit Sudanschwarz B stellt man eine gesätt. Lösung in Petroläther-absolutem Äthanol (1:4) her.

[1] Clin. Chemistry **5**, 566—568 (1959). Veterans Admin. Hosp., West Roxbury, Mass. (USA). — [2] Ciba Foundation Symposium on Paper Elektrophoresis, 183—186, Little, Boston, 1956. E. Müller, Würzburg

Eine Methode zur Bestimmung von Fibrinogen in Plasma geben M. Reiner und H. L. Cheung[1] bekannt. Das Fibrinogen wird mit Thrombin in Fibrin übergeführt, hydrolysiert und als Protein mit dem Phenol-Biuret-Reagens nach Lowry[2] oder bei kleineren Mengen mit Biuret-Reagens[3] bestimmt. — *Arbeitsweise.* Man gibt in mehrere Reagensgläser je 0,5 ml Oxalatlösung (12 g $[NH_4]_2C_2O_4 \cdot H_2O$ + 0,8 g $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ in 100 ml Wasser) verteilt sie als gleichmäßigen Film über die

Wandungen und trocknet im Luftstrom. In diese Reagensgläser gibt man 5 ml Blut, schüttelt gut um, um eine Fällung zu vermeiden, und zentrifugiert 5 min. Jetzt werden 5 ml 0,9%ige Natriumchloridlösung und 0,5—1 ml des zu untersuchenden Plasmas zugefügt. Man schüttelt jedesmal kräftig durch und läßt $^1/_2$—1 Std stehen. Das zusammengeballte Fibrin wird von den Wänden gelöst und zu einem Klümpchen vereinigt. Man wäscht es, zentrifugiert und dekantiert und bringt das Klümpchen auf eine Schicht aus 3—4 harten Filtern und Filterbogen. Man bedeckt wiederum mit 3—4 harten Filtern und Filtrierpapier und stellt einen gefüllten 250 ml-Erlenmeyer-Kolben darauf. Nach 5—10 min ist so die Feuchtigkeit entfernt. Die ausgepreßte Masse wird mit 0,9%iger Natriumchloridlösung abgespült, in einem Stück in das Zentrifugengläschen zurückgebracht und mit 5 ml 1%iger Natronlauge versetzt. Unter Rühren mit einem Glasstab wird bis zur Lösung in einem siedenden Wasserbad erhitzt (15 min). Nach dem Abkühlen ergänzt man das Volumen auf genau 5 ml. — *Phenolreagensmethode.* 0,2 ml der so hydrolysierten Fibrinlösung gibt man zu 10 ml alkalischer Kupfersulfatlösung (45 ml einer Lösung aus 20 g Na_2CO_3 und 0,5 g Natrium- oder Kaliumtartrat in 1 l 0,1 n Natronlauge und 5 ml 0,1%ige $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$-Lösung werden täglich frisch gemischt.). Ein Blindwert und eine Standardprobe werden mitgeführt. Nach dem Durchmischen läßt man 15 min stehen, gibt schnell 1 ml Phenolreagens (siehe unten) zu und mischt sofort gründlich durch. Nach frühestens 30 min wird die Extinktion in einem Photometer bei 500 nm gemessen (für kleinere Konzentrationen, 5—25 μg/ml, bei 750 nm). — *Phenolreagens.* Man löst 100 g $Na_2WO_4 \cdot 2\ H_2O$ und 25 g $NaMoO_4 \cdot 2\ H_2O$ in 700 ml Wasser, gibt 50 ml 85%ige Phosphorsäure und 100 ml konz. Salzsäure (D 1,19) zu. Nach gründlichem Durchmischen wird 10 Std am Rückfluß erhitzt. Dann fügt man 150 g Li_2SO_4 zu, spült mit 50 ml Wasser nach, versetzt die Lösung mit 4—5 Tr. 30%igem Wasserstoffperoxyd und kocht 15 min. Falls die Lösung jetzt nicht klar und goldgelb ist, muß die Behandlung wiederholt werden. Man kühlt die Lösung, verdünnt auf 1 l und filtriert falls nötig durch Glaswolle in eine braune Flasche. Eine Probe wird mit 0,1 n Natronlauge gegen Phenolphthalein titriert. Dann verdünnt man die Lösung mit so viel Wasser, daß die Acidität 0,9 n beträgt. — *Biuretmethode.* 2 ml der hydrolysierten Fibrinlösung werden mit Reagenslösung nach[2] versetzt. Die Extinktion wird bei 500 nm gemessen. — Als Standardsubstanzen werden besser Albumin oder Serum verwendet, da das handelsübliche Fibrinogen nur eine Reinheit von 80—85% hat. Die Methode ist nicht sehr genau, aber einfach und schnell. Die verschiedenen Fehlerquellen werden diskutiert. Bei 20 Normalseren wird ein durchschnittlicher Gehalt von 295 ± 17,0 mg Fibrinogen/100 ml gefunden.

[1] Clin. Chemistry **5**, 414—420 (1959). General Hospital, Washington, D. C. (USA). — [2] Lowry, O. H., N. J. Rosebrough, A. L. Farr u. R. J. Randall: J. biol. Chemistry **193**, 265 (1951). — [3] Standard Methods of Clinical Chemistry, Vol I. (M. Reiner, ed.), p. 88; Vol II (D. Seligson, ed.), p. 40, Academic Press, New York, 1953. Margot Zimmermann

Die papierchromatographische Trennung und Identifizierung von N-Acetylaminozuckern (AAZ) hat M. R. J. Salton[1] bearbeitet. — *Verfahren.* Man bringt die Hydrolysate von Bakterienzellwänden oder andere AAZ enthaltende Lösungen auf Whatman-Papier Nr. 1 und führt die papierchromatographische Entwicklung mit den Systemen Pyridin-Wasser (4:1), Methanol-Wasser (4:1) oder n-Butanol-Eisessig-Wasser (3:1:1) durch. Nach dem Verdampfen des Fließmittels besprüht man mit einer Mischung gleicher Volumina 95%igem Äthanol und 0,05 m $Na_2B_4O_7$-Lösung, erhitzt die gleichmäßig befeuchteten Papiere 10 min lang in einem Dampftrockenschrank und besprüht sie erneut mit einer Mischung aus 10 ml 2%iger Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd in Eisessig, 30 ml n-Butanol und

0,4 ml konz. Salzsäure. Beide Reagentien sind möglichst frisch zu bereiten, können aber bis zu einer Woche bei Raumtemperatur aufbewahrt werden. Die roten Farbflecken, die noch bei Anwesenheit von 1 μg AAZ deutlich auftreten, lassen sich nach dem Ausschneiden durch 1 Std langes Schütteln mit Eisessig bei Raumtemperatur eluieren; die Farblösungen bleiben für einige Stunden stabil und können bei 585 nm colorimetriert werden (Skizze eines Papierchromatogramms im Original).

[1] Biochim. biophysica Acta (Amst.) **34**, 308—312 (1959). Univ. Manchester (England). K. Söllner

Zur Bestimmung der freien Glucose im Blut wird von J. F. Torres[1] folgende *Makromethode* vorgeschlagen: Zu 1 ml Blut gibt man 5 ml dest. Wasser und läßt hämolysieren. Dann fügt man 2 ml 0,3 n Bariumhydroxydlösung und 2 ml 5%ige Zinksulfatlösung zu. Beide Lösungen sind genau gegen Phenolphthalein neutralisiert. Nach 10 min wird filtriert oder zentrifugiert. Man kann auch mit 4 ml 20%iger Trichloressigsäure enteiweißen. 1 ml des Filtrats wird mit 6 ml Diphenylamilösung (1 g in Eisessig p. a. gelöst und auf 100 ml aufgefüllt) und 4 ml Salzsäure (D 1,19) versetzt, gemischt und 60 min ins siedende Wasserbad gebracht. Man kühlt, bringt mit der Diphenylaminlösung wieder auf das vorherige Niveau und mißt im Photocolorimeter unter Verwendung eines Grünfilters. Die Eichkurve wird mit verdünnter Glucoselösung aufgestellt. — Bei der *Mikromethode* werden 0,95 ml Zinksulfatlösung mit 0,10 ml Blut versetzt, das aus einer mit Zinksulfatlösung ausgespülten Mikropipette zugegeben wird. Man gibt 0,95 ml Bariumhydroxydlösung zu, läßt 10 min stehen, zentrifugiert 5 min und nimmt 1 ml der klaren Lösung zur Bestimmung wie bei der Makromethode ab. Beim Enteiweißen mit Trichloressigsäure gibt man zu 1,10 ml dest. Wasser 0,10 ml Blut und wäscht die Pipette mit dem dest. Wasser nach. Man fügt 0,80 ml 20%ige Trichloressigsäure zu, schüttelt, läßt 10 min stehen und zentrifugiert.

[1] Rev. Asoc. bioquím. argent. **24**, 102—108 (1959). Univ. Nacional del Sud (Spanien). Irmgard Pfitzer

Die Anwendung eines automatischen Analysengerätes bei der Bestimmung von Glucose in Blut beschreiben H. J. Grady und M. A. Lamar[1]. Die Blutprobe wird zunächst dialysiert, wobei Glucose durch eine Cellulosemembran durchwandert. Da die Dialysegeschwindigkeit stark temperaturabhängig ist, muß ein Thermostat verwendet werden, der auf 30° C eingestellt wird. Die Bestimmung der Glucose erfolgt mit alkalischer Cyanoferrat(III)-lösung, die dabei zum farblosen Cyanoferrat(II) reduziert wird. Man mißt die Änderung der Extinktion. Ein Zusatz von Cyanid erhöht zwar die Empfindlichkeit der Reaktion, doch besteht dann keine lineare Beziehung zwischen Extinktion und Konzentration. Die maximale Abweichung der Bestimmung beträgt 1,6%. In 1 Std können 40 Proben analysiert werden. — *Arbeitsweise.* Es wird ein automatisches Analysengerät (Autoanalyzer, Model 1, Technicon Instruments Corp., Chauncey, N. Y.) verwendet. Der Durchfluß der Probe und der Reagentien wird auf folgende Werte je Minute eingestellt: Blutprobe: 0,8 ml; Luft nach Aufgabe der Probe: 0,8 ml; Natriumchloridlösung (0,9%ig, gesätt. mit Caprylalkohol): 2,5 ml; Kaliumcyanidlösung (0,5%ig mit 0,9% Natriumchlorid): 2 ml; Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung (0,5%ig mit 2% Natriumcarbonat): 2,5 ml und Luft nach Aufgabe der Reagentien: 1,2 ml.

[1] Clin. Chemistry **5**, 542—550 (1959). Univ. Kansas City, Kan. (USA). G. Kainz

Die Bestimmung von Hexosaminen als Phenylthiocarbamylderivaten beschreibt J. Sjöquist[1]. Die Methode ist nach der für die Bestimmung von Aminosäuren ausgearbeiteten[2] entwickelt worden. — *Arbeitsweise.* Man dampft 100 μl-Anteile der

Probelösung (mit 1 mg Glucosamin bzw. Galaktosamin/ml) zur Trockne ein. Zum Rückstand gibt man 100 μl Triäthylaminacetatpuffer p_H 10,1 (2,0 ml 2 n Essigsäure + 1,2 ml Triäthylamin + Wasser zu 25 ml) und 100 μl Phenylisothiocyanatlösung (6 μl Thiocyanat/1 ml Aceton), verschließt das Gefäß und erwärmt 1 Std auf 40° C (Wasserbad). Dann dampft man die Lösung im Vakuumexsiccator über P_2O_5 zur Trockne ein. Den Rückstand nimmt man in 100 μl 90%iger Essigsäure auf, trägt 5, 10 und 20 μl dieser Lösung auf Whatman Nr. 1-Papier auf und entwickelt mit Heptan-n Butanol-75%iger Ameisensäure (40:30:9). Man trocknet 30 min bei 100° C, sucht die Flecke im UV-Licht auf, schneidet sie aus und eluiert mit 2 ml 95%igem Äthanol. Die Extinktion der Extrakte wird bei 240 nm in 1 cm-Quarz-Küvetten gemessen. Eine Trennung der beiden Substanzen im Chromatogramm wurde nicht beobachtet.

[1] Ark. Kemi **14**, 323—325 (1959). Univ. Lund (Schweden). — [2] Sjöquist, J.: Ark. Kemi **11**, 129, 151 (1957); **14**, 291 (1959); vgl. diese Z. **162**, 461, 462 (1958).

Ursula Baumann

Eine Methode zur Bestimmung von Hexosamin im Harn geben G. Marcotte-Boy, R. Henry und R. Issartel[1] an. Nach eingehender Untersuchung bekannter Verfahren und der nach verschiedenen Vorschriften erhaltenen Fraktionen entwickeln Verff. folgende Methode. — *Ausführung.* 50 ml eines mit 0,02 g Quecksilbercyanid konservierten frischen Harnes zentrifugiert man zur Entfernung unlöslicher Mucoide 5 min bei 5000 U/min. 20 ml Überstand stellt man mit Essigsäure auf p_H 4,5 mit Indicatorpapier ein, fügt 1 ml 2 m Essigsäureacetatpufferlösung von p_H 4,5 und unter Umrühren 80 ml 96%igen Alkohol hinzu. Man läßt 24 Std bei +4° C stehen und zentrifugiert 5 min bei 5000 U/min. Nach Dekantieren wäscht man 1mal mit 5 ml Alkohol und ein 2. Mal mit 5 ml eines Gemisches gleicher Teile Alkohol und Äther. Vom Niederschlag läßt man abtropfen und trocknet ihn im Exsiccator. Die 3 vereinigten Zentrifugatüberstände (1 Original, 2 mal Waschen) versetzt man mit 1 g trockenem Calciumchlorid, bringt es in Lösung und läßt über Nacht bei +4° C stehen. Den Niederschlag sammelt man durch Zentrifugieren, wäscht und trocknet ihn wie oben. Die beiden Niederschläge nimmt man in 5 ml 3 n Salzsäure auf und hydrolysiert am Rückflußkühler 7 Std im siedenden Wasserbad. Mit einigen Tropfen starker und dann 3 n Natronlauge neutralisiert man, säuert mit 1 Tr. Essigsäure an und füllt mit Wasser auf 10 ml auf. 2 ml dieser Lösung gibt man in ein 18×180 mm Pyrex-Glas, setzt aus einer Bürette 5,5 ml Reagens A (siehe unten) hinzu und beläßt 20 min in einem siedenden Wasserbad, so daß der Flüssigkeitsspiegel unter dem des Bades liegt. Man kühlt 1—2 min unter der Wasserleitung (die Lösung kann 30 min ohne Schaden stehen) und setzt 5 ml Alkohol sowie 2,5 ml Reagens B (siehe unten) hinzu. Die verschlossenen Röhrchen beläßt man 24 Std bei 30° C und mißt die Extinktion bei 510 nm. Die Eichkurve stellt man unter gleichen Bedingungen mit 25, 50, 75, 100 und 125 μg Glucosamin her. — *Reagens A.* 0,049 ml Acetylaceton + 5 ml 1 n Natriumcarbonatlösung + 0,75 ml 1 n Salzsäure: p_H 9,8. Einige Tage im Kühlschrank haltbar. — *Reagens B.* 0,800 g p-Dimethylaminobenzaldehyd + 30 ml abs. Alkohol + 30 ml Salzsäure.

[1] Bull. Soc. Chim. biol. **41**, 1485—1496 (1959). Lab. Biochim. Méd., Paris (Frankreich).

E. Müller, Würzburg

Ein neues colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung von Adrenalin (I) neben Noradrenalin (II) in Nebennierengewebe hat J. H. Fellman[1] ausgearbeitet. — *Arbeitsweise.* Die gewogene Gewebeprobe verreibt man mit Sand und extrahiert mit so viel 0,01 n Salzsäure, daß 1 ml Extrakt 0,1 g Gewebe entspricht. Dann zentrifugiert man den Extrakt 10 min lang mit 900 g, enteiweißt das blanke

Zentrifugat mit 10% Trichloressigsäure und überführt aliquote Mengen des eiweißfreien Filtrates in 15 ml-Zentrifugengläser, die mit je 1 ml Dowex-Suspension (siehe unten) beschickt sind. Nach 2 min langem Schütteln dekantiert man die Flüssigkeit und wäscht das Harz 3mal mit je 10 ml dest. Wasser aus. Zur Bestimmung von I + II schüttelt man das Harz 3mal je 1 min lang kräftig mit je 1 ml 5,83 n Salzsäure, versetzt die vereinigten Eluate mit genau 1 ml einer Lösung von 40 mg 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DPH) in 100 ml 5,83 n Salzsäure, erhitzt den Reaktionsansatz 1 Std lang im siedenden Wasserbad unter Rückfluß (Verschluß der Gläser durch eine Kugel), kühlt und ermittelt die Extinktion bei 420 nm in einem Beckman-Spektrophotometer Modell B. Soll II allein bestimmt werden, so schüttelt man das mit I und II beladene Dowexharz mit 1,5 und 2mal mit je 1 ml einer Mischung von 10 ml konz. Schwefelsäure und 100 ml 85%iger Phosphorsäure (S-P) je 30 sec lang durch, zentrifugiert und saugt die vereinigten Ausschüttelungen durch ein Glassinterfilter. Das Filtrat versetzt man mit genau 1 ml einer Lösung von 40 mg DPH in 100 ml S-P und verfährt weiter wie beschrieben. Durch Vergleich der Extinktionswerte mit denen analog behandelter Standardlösungen lassen sich die Gehalte des analysierten Gewebes an I und II bestimmen. — *Dowex-Suspension.* Man wäscht Dowex 50 W × 8 (200—400 mesh), führt das Harz durch Behandlung mit Salzsäure in die Säureform über, wäscht diese mit dest. Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion im Waschwasser und schüttelt das Harz mit so viel dest. Wasser an, daß 1 ml der Suspension 400 mg Harz enthält.

[1] Arch. Biochem. Biophysics **85**, 345—351 (1959). Univ. Med. School Portland, Or. (USA). K. Söllner

Eine einfache fluorimetrische Methode zur Bestimmung von Salicylsäure in biologischen Geweben beschreiben M. A. Chirigos und S. Udenfriend[1]. Sie eignet sich am besten für niedrige Konzentrationen bis 2 μg. — *Arbeitsweise.* Man homogenisiert 1 g Gewebe in 3 ml 0,01 n Salzsäure, zentrifugiert bei 10000 g, gibt 0,5 ml der überstehenden Lösung mit 1 ml Wasser und 1 ml 6 n Salzsäure in ein verschließbares Zentrifugenglas und schüttelt um. Dann setzt man genau 20 ml vorbehandelten Äther (siehe unten) zu, schüttelt um und zentrifugiert 5 min bei mäßiger Umdrehungszahl. 10,0 ml der Ätherschicht überführt man in ein anderes Zentrifugenglas, das 3 ml Boratpuffer p_H 10,0 (35 ml 10 n Natronlauge und 31,4 g H_3BO_3 zu 1 l in Wasser gelöst) enthält, schüttelt lebhaft um, zentrifugiert 5 min bei mäßiger Umdrehungszahl und saugt die Ätherschicht ab. Man stellt das Gefäß 5 min in ein Wasserbad (55° C), um den noch verbliebenen Äther abzudampfen, kühlt auf Zimmertemperatur ab und mißt in 1 ml dieser Lösung die Fluorescenz bei 400 nm. Man aktiviert mit einer Strahlung von 310 nm. *Zur Bestimmung im Plasma* wird dieses mit der 3fachen Menge 0,01 n Salzsäure verdünnt. — *Der verwendete Äther* wird zunächst mit dem gleichen Volumen 0,1 n Natronlauge, dann mit 0,1 n Salzsäure und schließlich mit Wasser gewaschen, bis die Waschflüssigkeit neutral reagiert.

[1] J. Lab. clin. Med. **54**, 769—772 (1959). National Heart Inst., Bethesda, Md. (USA). Ursula Baumann

Untersuchungen über eine Methode zur spezifischen Bestimmung von Pregnandiol, Pregnantriol und 20-Ketopregnandiol im Harn stellen R. Henry und M. Thevenet[1] an. Im Anschluß an frühere Arbeiten ermitteln Verff. in umfangreichen Versuchen die Bedingungen, unter denen es gelingt, die 3 Steroide im Harn zu bestimmen. Die als Glucuronide im 24 Std-Harn ausgeschiedenen Steroide werden mit Glucuronidase aus Helix pomatia hydrolysiert und mit Benzol oder Trichloräthylen extrahiert. Anschließend folgt eine Chromatographie an Aluminiumoxyd „Brockmann" und selektive Elution mit Benzol + 0,25% Methanol,

wodurch störende Substanzen entfernt werden; man eluiert mit Benzol + 0,5% Methanol Pregnandiol, mit Benzol + 1% Methanol 20-Ketopregnandiol und mit Benzol + 2,5% Methanol Pregnantriol. Man photometriert in 80%iger Schwefelsäure gegen einen Blindansatz und erhält die korrigierte Extinktion (E) für Pregnandiol nach der Formel: korrigierte $E_{350} = E_{350} - [(E_{380} + E_{320})/2]$. Für Pregnantriol lautet die Formel: korrigierte $E_{440} = E_{440} - [(E_{470} + E_{410})/2]$ und für 20-Ketopregnandiol: korrigierte $E_{320} = E_{320} - [(E_{290} + E_{350})/2]$. Die Werte entnimmt man Eichkurven. 20-Ketopregnandiol kann man auch noch als sein 2,4-Dinitrophenylhydrazon bestimmen. Bei genauem Einhalten der sehr ausführlichen Versuchsbedingungen erhält man reproduzierbare Werte.

[1] Bull. Soc. Chim. biol. **41**, 1391—1425 (1959). Hosp. Tenon, Paris (Frankreich). E. Müller, Würzburg

Eine Methode zur Bestimmung von Pregnandiol im Harn geben M. F. Jayle, O. Judas und O. Crépy[1] an. Es handelt sich um eine Modifikation des Verfahrens von A. Klopper, A. Eilen, A. Michie und J. B. Brown[2], die darin besteht, daß eine Butanolextraktion und Fermenthydrolyse der Pregnandiolkonjugate vorgeschaltet ist. — *Ausführung.* Mit 2,5 n Natronlauge stellt man den Harn auf p_H 8—9 ein und extrahiert 2mal 30 min lang mit je der halben Menge n-Butanol. Die vereinigten Butanolextrakte wäscht man einmal mit 30% 0,04 n Natronlauge und einmal mit 40% Wasser, bringt im Vakuum zur Trockne, nimmt den Rückstand in 20 ml 0,1 m Acetatpufferlösung von p_H 5,2 auf, fügt 1000 IE β-Glucuronidase aus Helix pomatia/ml hinzu und beläßt 12—18 Std bei 37° C. In einem 200 mm hohen Gefäß mit 25 mm innerem Durchmesser schüttelt man die Lösung mit 15 ml Äther-Alkohol (4:1) 30 min, dekantiert und schüttelt abermals 30 min mit 10 ml des gleichen Äther-Alkoholgemisches. Nach Verwerfen der Wasserphase wäscht man im gleichen Gefäß die vereinigten beiden organischen Phasen 2mal mit 1,5 ml n-Natronlauge, einmal mit 1,5 ml 0,1 n Salzsäure und 2mal mit 1,5 ml Wasser. Man verdampft zur Trockne, nimmt den Rückstand in 10 ml Benzol auf und verfährt weiter nach[2], indem man auf eine Säule von 10 mm ⌀ aus 3 g inaktiviertem Aluminiumoxyd aufgibt. Nach Durchlaufen eluiert man zuerst mit 25 ml Benzol, das 0,8% Äthanol enthält, und dann mit 15 ml Benzol mit 3% Äthanol. Das letzte Eluat verdampft man zur Trockne, nimmt in 5 ml Äthanol auf, gibt 0,5—1 ml mit 20—80 μg Pregnandiol in die Küvetten und versetzt mit 3 mg Na_2SO_3 sowie 3 ml konz. Schwefelsäure. Nach 1 Std mißt man in Doppelansätzen die Extinktion bei 390, 430 und 470 nm und korrigiert nach Allen. Die Werte entnimmt man einer Eichkurve. Ohne Butanolextraktion ist die Methode weniger spezifisch und nicht so exakt, genügt aber den meisten klinischen Anforderungen.

[1] Bull. Soc. Chim. biol. **41**, 1441—1454 (1959). Fac. Med., Paris (Frankreich). — [2] J. Endocrinol. **12**, 209 (1955). E. Müller, Würzburg

Über schnelle papierchromatographische Trennung und Bestimmung von 3 phenolischen Östrogenen berichten C. W. Porter, E. L. Clark und G. E. Block[1]. Sie benutzen reine, nicht gebundene Substanzen: *Östron, 17-β-Östradiol* und *Östriol* und verwenden bekannte Verfahren[2] mit einigen Modifikationen. Verff. werten das Fleckareal planimetrisch aus und stellen fest, daß die Fleckgröße der Konzentration und nicht ihrem Logarithmus proportional ist, wie aus Tabellen und Kurven hervorgeht. Das benutzte Chromatographiegefäß ist im Schema abgebildet.

[1] J. Lab. clin. Med. **54**, 471—475 (1959). Univ. Ann Arbor, Mich. (USA). — [2] Dao, T. L.: Endocrinology **61**, 242 (1957). — Huggins, C., u. E. V. Jensen: J. exp. Medicine **102**, 347 (1955). — Hisaw, F. L., J. T. Velardo u. C. M. Goolsby: Fed. Proc. **12**, 68 (1953). E. Müller, Würzburg

Eine Methode zur Bestimmung von Dehydroepiandrosteron im Harn gibt K. Fotherby[1] an. Es stellt sich heraus, daß die Schwefelsäureester der 3β-Hydroxy-Δ^5-steroide bei annähernd neutraler Reaktion bei 100° C hydrolysiert werden. Die Steroide werden dann mit Benzol extrahiert und mit einer modifizierten Pettenkofer-Reaktion nach K. Fotherby[2] photometriert. — *Ausführung.* 20 ml vom 24 Std-Sammelharn erhitzt man am Schliffrückflußkühler 6 Std im siedenden Wasserbad. (Wenn man einen hohen Gehalt an Dehydroepiandrosteron erwartet, nimmt man weniger Harn und verdünnt mit Wasser auf 20 ml.) Nach Abkühlen extrahiert man mit 40 ml Benzol und wäscht den Benzolextrakt 1 mal mit 20 ml Wasser. 35 ml Benzolextrakt pipettiert man in ein 2,5 × 15 cm Glas und verdampft bei 40—60° C unter Luftstrom auf etwa 5 ml. Diese bringt man mit einer Capillarpipette auf eine 6 × 0,5 cm Säule aus Aluminiumoxyd (gereinigt neutral, Aktivität 1, desaktiviert mit Wasser), die mit Benzol präpariert wurde. Man spült mit 2 ml Benzol nach, wenn das Benzol abgelaufen ist, gibt man noch 8 ml Benzol auf und verwirft den Durchlauf. Dehydroepiandrosteron und 6β-Hydroxy-3,5-cycloandrostan-17-on eluiert man mit 30 ml 0,1%igem Äthanol in Benzol. Das Eluat bringt man auf dem Warmwasserbad unter Luftstrom zur Trockne. Den Rückstand unterwirft man der Pettenkofer-Reaktion[2] und mißt von der Probe, von Standardlösungen (20 und 40 μg Dehydroepiandrosteron) und vom Reagensblindansatz die Extinktion bei 620, 660 und 700 nm, korrigiert die Extinktion für 660 nm und berechnet nach der Formel von W. M. Allen[3].

[1] Biochemic. J. **73**, 339—343 (1959). Univ. Edinburgh (England). — [2] Biochemic. J. **69**, 596 (1958). — [3] J. clin. Endocrinol. Metab. **10**, 71 (1950).

E. Müller, Würzburg

Eine Methode zur analytischen Prüfung von Diosgenin geben S. Kaufmann, J. C. Medina und C. Zapata[1] an. Da Diosgenin Ausgangssubstanz vieler Steroidhormone ist, benötigt man Verfahren zur Prüfung des Rohproduktes. Das von Verff. angegebene bedient sich der Vakuumsublimation und erzielt trotz seiner Einfachheit und Schnelligkeit Werte, die mit denen der Säulenchromatographie und Gegenstromverteilung gut übereinstimmen. — *Ausführung.* Man wägt etwa 500 mg Diosgenin genau in ein 10 ml-Meßkölbchen und füllt mit Chloroform zur Marke auf. 1 ml pipettiert man in ein unten geschlossenes, 1 cm weites und 25 cm langes Glasrohr und verjagt das Chloroform unter Luft- oder Stickstoffstrom vollständig. Das an Vakuum (0,1 mm Hg) angeschlossene Rohr taucht man 30 min 4 cm tief in ein Ölbad von 180° C. Diosgenin und flüchtige Verunreinigungen setzen sich kurz oberhalb des Badspiegels ab. Nach Erniedrigen der Temperatur auf 160° C taucht man das Rohr etwa noch 3 cm tiefer ein. Nach 10 min sublimieren Verunreinigungen ab, während Diosgenin an der Stelle bleibt. Man erhält 3 Fraktionen: 1. schwarzen Rückstand am Boden, 2. Diosgenin und 3. flüchtige Begleitstoffe. Das Rohr teilt man sorgfältig in 3 entsprechende Segmente, wägt sie, reinigt mit Chloroform, wägt wieder und erhält in der Differenz die zugehörigen prozentualen Anteile.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 192—193 (1960). Syntex, S.A., Mexico City (Mexico).

E. Müller, Würzburg

Über die spektrophotometrische Bestimmung des Nucleinsäuregehaltes pflanzlicher Viren berichtet H. L. Paul[1]. Nach der Methode und Berechnungsformel von O. Warburg und W. Christian[2] läßt sich die Nucleinsäure in Viren bestimmen, wenn man den durch Trübung bedingten Fehler durch Vergleich mit einer Polystyrol-Latexsuspension ausschaltet. Die Methode hat gegenüber der chemischen den Vorteil, daß man mit bedeutend weniger Substanz auskommt, deren Infektiösität zudem noch großenteils erhalten bleibt. Die Brauchbarkeit des Verfahrens wird an mehreren Beispielen erläutert. Verf. gibt eine Formel an, mit der man eine

Mischung zweier Viren, die sich in ihrem Nucleinsäuregehalt unterscheiden, analysieren kann. Die Ausführungen sind mit Formeln, Kurven und Tabellen belegt.

[1] Z. Naturforsch. **14** b, 427—432 (1959). Inst. landwirt. Virusforsch., Biol. Bundesanstalt Land- u. Forstwirtschaft, Braunschweig. — [2] Biochem. Z. **310**, 384 (1942).

E. Müller, Würzburg

Mikro-Phosphorbestimmung in Nucleinsäuren des Blutes. B. Filipowicz, S. Witkowski, K. Pilek und J. Golewski[1] haben vergleichende Untersuchungen über die Eignung der Methoden von B. C. Soyenkoff[2], I. Berenblum und E. Chain[3] sowie von C. Fiske und Y. Subbarow[4] durchgeführt und dabei festgestellt, daß nur die beiden letztgenannten Verfahren für die Analyse von 2 und 4 ml Serum brauchbar sind. — *Ausführung.* Zur Abtrennung der Nucleinsäuren versetzt man 4 ml Serum mit 15 ml eisgekühlter 10%iger Trichloressigsäurelösung und zentrifugiert. Den Niederschlag behandelt man noch 2 mal in dieser Weise, um alle säurelöslichen Verbindungen zu extrahieren. In ähnlicher Weise wäscht man den Niederschlag 2 mal mit 8 ml eisgekühltem 96 vol-%igem Äthanol und entfettet durch 3 malige Extraktion mit je 15 ml eines 1:5-Gemisches von Chloroform und Aceton bei 0° C. Den so gereinigten Niederschlag trocknet man im offenen Zentrifugierglas an der Luft und löst anschließend in 8 ml 1 n Kalilauge, beläßt 18 Std im Thermostaten bei 37° C und überträgt dann in einen 10 ml-Meßkolben. Parallel hierzu setzt man Blindproben an. Vom Hydrolysat gibt man 2 ml in einen 25 ml-Kjeldahl-Kolben, setzt 7 Tr. 60%ige Perchlorsäure, 15 Tr. konz. Salpetersäure und 2 ml 5 n Schwefelsäure zu und schließt binnen 1 Std auf. Ebenso behandelt man die Blindproben. Die Phosphorbestimmung ergibt nach Abzug des Blindwertes den Gesamtphosphorgehalt. 5 ml des restlichen Hydrolysats werden in einem Reagensglas mit 3 ml Wasser und 0,5 ml 60%iger Perchlorsäure versetzt. Durch Zentrifugieren scheidet sich ein Niederschlag ab, der noch unzersetztes Eiweiß, Desoxyribonucleinsäure und Kaliumperchlorat enthält. 5 ml der Überstandflüssigkeit schließt man wie vorgeschildert auf, jedoch ohne Perchlorsäurezusatz. Im Aufschluß ermittelt man den Phosphorgehalt, der nach Abzug des gleichzeitig bestimmten Blindwertes der vorhandenen Ribonucleinsäure entspricht. — *Methode nach Berenblum und Chain* (etwas modifiziert). Die Aufschlußlösung bringt man in einen 25 ml-Scheidetrichter, wobei man ihr Volumen auf 7 ml beschränkt läßt, fügt 2,5 ml 5%ige Ammoniummolybdatlösung und 10 ml Isobutanol zu, schüttelt 2 min lang und entfernt die wäßrige Phase. Die alkoholische Schicht wäscht man mit 5 ml n Schwefelsäure, schüttelt 0,5 min und läßt die wäßrige Lösung ab. Nun gibt man 15 ml 0,2%ige Zinn(II)-chloridlösung zu, schüttelt 0,5 min und nach Abscheidung der wäßrigen Schicht extrahiert man nochmals 0,5 min lang mit 5 ml n Schwefelsäure. Die gefärbte Lösung überträgt man in einen mit 96 vol-%igem Äthanol ausgespülten 10 ml-Meßkolben, füllt mit diesem Alkohol auf und photometriert (Pulfrich-Gerät). — *Methode nach Fiske und Subbarow* (etwas modifiziert). Die Aufschlußlösungen der phosphorhaltigen Fraktionen neutralisiert man in einem 50 ml-Meßkolben mit konz. Ammoniak gegen p-Nitrophenol, versetzt mit 1 ml 5 n Schwefelsäure, 5 ml Molybdatlösung, 2 ml Eikonogen und füllt zur Marke mit Wasser auf. Nach 10 min photometriert man (Pulfrich, Schichtdicke 20 cm, Filter S 66).

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 201—206 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Medizin. Akad. Łódź (Polen). — [2] J. biol. Chemistry **198**, 221 (1952); vgl. diese Z. **140**, 439 (1953). — [3] Biochemic. J. **32**, 295 (1938); vgl. diese Z. **124**, 60 (1942). — [4] J. biol. Chemistry **66**, 382 (1925).

H. Freytag

Über den Nachweis von Enzymen durch Papierchromatographie berichtet A. Panek[1]. Die jeweiligen Endprodukte der katalysierten Reaktionen werden nach bekannten Methoden papierchromatographisch identifiziert. Verf. gibt

Vorschriften für folgende Fermente an: *Aspartase aus E. coli RL 103*; *Transaminase aus E. coli RL 103*; *Glucoseoxydase aus Penicillium notatum ATCC 8251*; *Maltase aus Aspergillus niger ATCC 1015*; *Amylase aus Bac. subtilis ATCC 9789.*

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 566—568 (1959). School Chemistry, Rio de Janeiro (Brasilien). E. Müller, Würzburg

Amylasebestimmung. *Durch Verwendung einer mit Sorbinsäure stabilisierten Stärkelösung* verbessert E. W. Rice[1] die *spektrophotometrische Amylasebestimmung.* Bei der Bestimmung im Serum werden zwischen 60 und 165 Somogyi-Einheiten gefunden, die biologische Abweichung beträgt 10,6 E. In der Rückenmarksflüssigkeit werden zwischen 0,5 und 5,3 E gemessen. Die Amylaseaktivität kann nicht diagnostisch ausgewertet werden. — *Arbeitsweise.* Man verwendet Serum oder heparinisiertes Plasma (kein Citrat- oder Oxalatplasma) zur Messung, das 1:20 mit 0,9%iger Kochsalzlösung verdünnt wird. Rückenmarksflüssigkeit verwendet man unverdünnt. Man pipettiert je 1,0 ml Stärkelösung (siehe unten) und 1,0 ml Trispuffer (siehe unten) in zwei Lewis-Benedict-Blutzuckergefäße, temperiert auf 37° C (Wasserbad) und gibt zu der einen Probe (Test) 0,50 ml des verdünnten Serums oder der unverdünnten Rückenmarksflüssigkeit. Man schüttelt um und inkubiert genau 15 min (Serum) bzw. 60 min (Rückenmark). Dann gibt man zu beiden Proben 1 ml 0,5 n Salzsäure und verdünnt mit etwa 20 ml Wasser. Zu der Kontrollprobe kommen nunmehr 0,5 ml Serum und dann zu beiden Proben 0,5 ml 0,01 n Jodlösung (siehe unten). Die Proben werden bis zur Marke (25 ml) aufgefüllt, und die Absorption wird in 1 cm-Pyrex-Küvetten bei 620 nm gegen eine Blindprobe, die 0,5 ml der Jodlösung auf 25 ml verdünnt enthält, gemessen. Die Amylase-Einheiten errechnen sich nach folgender Formel: Absorpt. Kontrolle — Absorpt. Test/Absorpt-Kontrolle · 800 · Verdünnungsfaktor. (Verdünnungsfaktor bei 1:20 = 1, 1:40 = 2, 1:80 = 4.) — *Stärkelösung* (10 Monate haltbar). Man stellt eine kalt gesätt. Lösung von Sorbinsäure in Wasser her (mehrere Tage stehen lassen). In einem 1 l-Meßkolben suspendiert man 1,0000 g lösliche Stärke in 50 ml Sorbinsäurelösung, setzt 3 mal 300 ml kochende Sorbinsäurelösung zu, schüttelt um und füllt nach Erkalten mit Sorbinsäurelösung zur Marke auf. Die Stärkelösung (p_H 3,4) soll in Polyäthylenflaschen aufbewahrt werden. — *Tris-Puffer.* Man löst 19,4 g Tris-(hydroxymethyl)-aminomethan in 800 ml Wasser, bringt die Lösung mit konz. Salzsäure auf p_H 7,5 und füllt auf 1 l auf.

[1] Clin. Chemistry **5**, 592—596 (1959). Univ. School of Med., Pittsburgh, Pa. (USA). Ursula Baumann

Zur Bestimmung von Amylase in biologischem Material wird von E. Levin[1] folgende Ausführung in Abwandlung der Methode nach Somogyi vorgeschlagen: 3 ml einer Stärkelösung (500 mg-%) stellt man 3 min in ein Wasserbad von 40° C, gibt 0,2 ml der Enzymlösung zu und mischt. Man läßt 30 min einwirken und gibt dann 0,4 ml Bariumhydroxydlösung zu, mischt und gibt 0,4 ml Zinksulfatlösung zu. Man schüttelt kräftig durch und zentrifugiert. Ebenso wird mit einer Kontrollprobe mit bekannter Enzymlösung verfahren. Falls in der Probe nur geringe Eiweißmengen sind, wird etwas Blut zugesetzt, um eine glatte und gute Fällung zu erreichen. Zu 1 ml der proteinfreien Lösung gibt man 1 ml alkalisches Kupferreagens nach Somogyi und erwärmt 10 min im siedenden Wasserbad in bedeckten Gläschen. Man kühlt, gibt 1 ml des Arsenmolybdänsäurereagenses nach Nelson zu, schüttelt durch, füllt auf 25 ml mit dest. Wasser auf und photocolorimetriert unter Verwendung eines Grünfilters bei 530 min. Eine Eichkurve wird aufgestellt.

[1] Rev. Asoc. bioquím. argent. **24**, 79—88 (1959). Irmgard Pfitzer